CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

REPERTORIUM

FÜR

REINE, PHARMACEUTISCHE, PHYSIOLOGISCHE UND TECHNISCHE CHEMIE.

DRITTE FOLGE. XII. JAHRGANG.

MIT 6 TAFELN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, SACH- UND AUTORENREGISTER.

LEIPZIG,
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.
1881.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Systematisches Register.

I. Allgemeines und Physikalisches.

Allgemeines.

Lothar Meyer und die neueste Entdeckung in der Physik (Pettersson) 17. Verdampfung ohne Schmelzung (Carnelly) 65. Verdampfung ohne Schmelzung (L. Meyer) 305. 578. Erhitzung des Eises (Wüllner) 449. Obere Temperaturgrenze des gewöhnlichen Eises (Pettersson) 513. Verdampfung ohne Schmelzung (L. Meyer) 305. 578.

Gase.

Rauch und Dampf unter dem Mikroskop (Bodaszewsky) 209. Absorption der Kohlensäure durch Holzkohlen und deren Abhängigkeit vom Druck und Temperatur (Chappuis) 305. Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur (Kayser) 305. Zustandsänderungen beim kritischen Punkt (Cailletet und Hautefeuille) 305. Verflüssigung von Gasgemengen (Cailletet und Hautefeuille) 513.

Flüssigkeiten.

Destillation von Flüssigkeitsgemengen (Mendelejeff) 17. Destillation eines Gemenges von Kohlenstoffdisulfit und Kohlenstofftetrachlorid (Brown) 449.

Wärme.

Spec. Wärme des Chlor-, Jod- und Bromgases (Strecker) 449. Erwärmung der Eisenbahnwagen mit Natriumacetat (Ancelin) 753.

Elektricität.

Strahlende Elektrodenmaterie (Puluj) 193.

Leitungsfähigkeit des Glases (Schwarz) 1. Die Lichteffecte, welche die Elektrolyse begleiten (Slugunoff) 17. Galvanische Spannung zwischen Metallen und Gasen (Schulze-Berge) 65. Elektrolyse von Zinksulfat (Kovalewsky) 209. Galvanisches Verhalten der Kohle (v. Jüptner) 449. Theorie der Elektrolye (Sluginoff) 515. Contactelektricität (Sokoloff) 593. Contactelektricität (Stoljetoff) 593. Einfluss der Temperatur *des Voltabogens auf* Ba- und Ca-Sulfat (Jeremin) 593. Galvanische Elemente (Exner) 673. Elektrolyse des Wassers (Tommasi) 737.

Licht.

Optische Constanten (Janovsky) 129. Die optischen Untersuchungen von Janovsky (Brühl) 515. Einfl. der Structur auf das Lichtbrechungsvermögen organ. Verbb. (Kannonikoff) 593.

Colorimetrische Untersuch. über Kupfer, Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan, Chrom (Bayley) 38. Absorption der Sonnenstrahlen durch Ozon (Hartley) 66. 273. Absorptionsspectrum des Ozons (Hartley) 66. 273. Absorptionsspectren der Cobaltsalze (Russell) 129. Spectren der Kohlenstoffverbb. (Wesendonck) 129. Absorptionsbanden farbloser Flüssigkeiten (Russel u. Lapraik) 273. 450. Einfluss der molekularen Gruppirung in organ. Körpern auf die Absorption im Ultraroth des Spectrums (Abney u. Festing) 273. Absorptionsspectren von Chrysoïdin etc. (Landauer) 306. Farbenreactionen aus der Eisenkupfergruppe (Bayley) 450. 593. Eisenlinien im Sonnenspectrum (Lockyer) 515. Emissionsspectren (Hartley) 515. Magnesiumspectrum (Liveing und Dewar) 515. Photometrie der Fraunhofer'schen Linien (Vierordt) 515. Sauerstoffspectrum (Paalzow u. Vogel) 515. Photographische Aufnahme d. Spectrums (Chamantoff) 594.

Auffallende Beziehung zwischen der Krystallform u. dem opt. Drehungsvermögen einig. Kohlehydrate (Scheibler) 131. Multipla in dem opt. Drehungsverm. der Kohlehydrate (Thomsen) 50. 131. Multipla in dem opt. Drehungsverm. organ. Verbb. (Thomsen) 131. 194. Umkehrung d. Rotationsrichtung optisch aktiver Substanzen (Landolt) 131.

Apparate.

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Thermochemie.

Ueberchlorsäure (Berthelot) 605. 657. Chloride des Eisens (Sabatier) 673. Bildungswärme des Wassers (Schuller) 722. Detonation des Acetylens und des Cyans (Berthelot) 739.

Vorlesungsversuche.

Demonstration der Gewichtsvermehrung der Körper bei chem. Processen (Rosenfeld) 806. Synthese des Wassers (Mixter) 259. Einw. von Ozon auf Schwefelwasserstoff und Ammoniak (Helbig) 519.

III. Anorganische Chemie.

Allgemeines.

Metalloide.

Sauerstoff.

Zusammendrückbarkeit d. Sauerstoffs, Einwirkung dess. auf Quecksilber (Amagat) 20. Darst. v. Sauerstoff (Limousin) 76. Bariumnitrat, zusammenkrystallisirt mit Strontiumnitrat (Berry) 786.

Zusammensetzung der Luft (Morley) 113.

Verdichtung des Ozons und seine Farbe (Hautefeuille und Chappuis) 21. Oxydation des Phosphors und Reactionen des Ozons u. Wasserstoffsuperoxydes (Kingzett) 84. 113. Darstellung von Ozon durch Erhitzung sauerstoffhaltiger Substanzen (Leeds) 66. Bemerkung gegen Leeds (Nencki) 166. Oxydation des Phosphors und Reactionen des Ozons und Wasserstoffsuperoxydes (Schöne) 289. Ozonisation der Luft durch Phosphor (Leeds) 289. Einw. von Ozon, nascirendem Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd auf Benzol (Leeds) 401. Aktiver Sauerstoff (Baumann) 433. Einw. von Ozon auf Schwefelwasserstoff und Ammoniak (Helbig) 519.

Schwefel.

Einw. der Wärme auf die Disulfite (Barbaglia und Gucci) 114. Hydroschwefligsaures Natron u. seine Verwenduug zur Best. von O,Cu u. Farbstoffen (Bernthsen) 114. Natriumhydrosulfit und Hydroschwefligsäure (Bernthsen) 114. 289. 641. Pentathionsäure (Lewes) 114. 289. Hydroschwefligsaures Natrium (Schützenberger) 289. Löslichkeit von schwefliger Säure in Schwefelsäure (Dunn) 289. Pentathionsäure (Takamatsu und Smith) 289. Zusammensetzung des unterschwefligsauren (hydroschwefligsauren) Natrons (Bernthsen) 289. 641. Oxydation der schwefligen Säure (Dixon) 401. Einw. von Jod auf Natriumhydrosulfit (Sokoloff und Malcevsky) 434. Hydroschweflige Säure (Schützenberger) 641. Polythionsäure in der Wackenroder'schen Lösung (Curtius) 674.

Selen.

Umw. des amorphen Selens in krystallisirtes (Bornträger) 723.

Chlor.

Chlortrioxyd (Garzarolli-Thurnlackh) 194. 741. Siedepunkt der Unterchlorsäure (Schacherl) 210. Einwirkung von Unterchlorsäure auf übermangansaures Kalium (Fürst) 210. Darstellung von Salzsäure (Koninck) 261. Darstellung v. Sulfurylchlorid (Schulze) 289. 641. Gegenseitige Deplacirung der Haloide (Beketoff) 289. (Potilitzin) 290. Dampfdichte der Halogene (V. Meyer) 641. Halogene (Züblin) 742. Salze der chlorigen Säure (Garzarolli-Thurnlackh u. Freih. v. Hayn) 742.

Jod.

Dichte des Joddampfes (Berthelot) 434.

Brom.

Darst. von Bromwasserstoffsäure (Harding) 806.

Fluor.

Molekulargewicht der Fluorwasserstoffsäure (Mallet) 641. Vork. u. Bild. des freien Fluors (Brauner) 675. Verwandtschaft des Fluors zu den Metallen (Müller-Erzbach) 742.

Stickstoff.

Schwefelstickstoff (Demarçay) 21. (Berthelot und Vieille) 451. Neues Derivat des Schwefelstickstoffs (Demarçay) 67. Atomvolum des Stickstoffs (Ramsay) 177. 290. Verb. des Schwefels mit Stickstoff (Demarçay) 290.

Untersuchungen von Gasgemengen durch das Spektroskop (Hautefeuille und Chappuis) 101. Uebersalpetersäure (Berthelot) 102. Nitrification (Hautefeuille u. Chappuis) 114. Einwirkung des Kupferzinkpaares auf die Nitrate (Williams) 210. 291. Anscheinende Entwickelung von salpetriger Säure beim Abdampfen von Wasser (Warington) 291. 401. Entzün-

---

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Aether.

Kohlehydrate.

Cyanderivate.

Kohlensäurederivate.

Reihe der aromatischen Körper.

Allgemeines.

Kohlenwasserstoffe.

Phenole.

Alkohole.

Cyanderivate.

Kohlensäurederivate.

Styrolgruppe.

Diphenylgruppe.

Ketone.

Indigogruppe.

Terpene und Campher.

Naphtaligruppe.

Phenanthren- u. Anthracengruppe.

Weniger bekannte Körper.

V. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Allgemeines.

Pflanzenchemie.

Bestandtheile der Pflanzen.

Pflanzenphysiologie.

Agriculturchemie.

Thierchemie.

Bestandtheile der Thierkörper.

Thierphysiologie.

Thierzucht.

VI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Geologische Chemie.

Meteorite.

VII. Analytische Chemie.

Allgemeines, Reagentien u. Apparate.

Spectralanalyse.

Elementare Gas- u. Wasseranalyse.

Maassanalyse.

Analyse organischer Verbindungen.

VIII. Technische Chemie.

Gyps (Louvet) 252. Alkalische Erden im Wein (Kayser) 394. Analyse von Weisswein (Hadelich) 394. Böhmische Weinwirthschaft (Simacek) 394.

Bier.

Conservirung und Zusammensetzung des Hopfens (Hünerkopf und Sohn) 143. Conservirung von Bierhefe (Jerika) 394. Stickstoffgehalt von Malzwürzen (Grimmer) 394. Alkoholacetometer und Controle in den Essigstuben (Salomon) 154.

Organische Präparate.

Darstellung von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd (Jacobsen) 80. Benzoësäurepräparate (Jacobsen) 80. Fabrication von Pepton, Hefe etc. (Marquardt) 144. Pepton aus Pflanzenstoffen (Rainer) 320.

Nahrungsmittel.

Milchcentrifugen (Fleischmann) 27. Extracte von Thee, Kaffee etc. (Hassall und Hehner) 80. Leguminose in löslicher Form (Liebe) 191. Röstproducte des Kaffees (Perger) 224. Johnston's flüssiges Ochsenfleisch (Niederstadt) 394. Malz- u. Weizenmehl- und Leguminoseneextract (Geissler) 505.

Conservirung von Fleisch durch Borsäure (Endemann) 75. Conservirungsflüssigkeit (Brösike) 95. Salicylsäure zur Conservirung der Schlempe (v. Heyden) 143. Conservirung von Fisch (E. P.) (Wilkins) 519.

Färberei.

Bleichen und Färben.

Entfärbung von Geweben (Clément) 77. Neues Bleichverfahren für Wolle (Allion) 205.

Theerfarben.

Fuchsinbereitung 319. Farbstoff aus Coeruleïn (Prud'homme) 395. Herstellung von Farbstöffen für Baumwolle, Wolle und Seide (Prud'homme) 395. Herstellung v. Farbstoffen [D. P.] (Oehler) 479. Darst. von Farbstoffen (Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen) 480. Darst. blauer Farbstoffe aus Sulfosäuren (Conrad) 544. Oxydation von Leukobasen u. deren Sulfosäuren (Actien-Ges. Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning) 576. Materialien zur Indigofabrication (Baeyer) 672. Darst. von Eupittonsäure aus Holztheer (Timmermann u. Graetzel) 687. Darstellung von künstl. Indigblau [D. P.] (Baeyer) 687.

Pflanzen- und Thierfarben.

Fabrication von Galleïn und Coeruleïn (de Montlaur) 395. Ericin (Eitner) 416. Neue vegetabil. Farbstoffe (Savigny und Colliueau) 704.

Mineralfarben.

Darst. von Zink und Zinkweiss (Harmet) 79. Neuerungen in Farbstoffen [E. P.] (Watt) 464.

Anstreichfarben, Lack.

Goldfirniss (Kaplar) 47. Darst. schwarzer Kreide (Mierzinski) 447. Herstellung von Druckerschwärze [D. P.] (Wilhelm, Homburg v. d. Höhe und Bohnstadt) 512.

Photographie.

Wässeriger Firniss (Eder) 59. Farbenlichtdruck (Albert) 78. Uebertragung des photogr. Bildes durch Berührung (Blow) 155. (Pizzighelli) 155. Umwandlung der Photographien durch lange Beleuchtung (Janssen) 159. Platindruckverfahren 175. Radirfirniss für Photolithographie u. Phototypographie (Toovey) 288. Darst. von empfindlichem Bromsilber für Emulsionen (Losse) 395. Analyse von photographischer Gelatine und Collodionemulsion (Eder) 397. 412. Verzierung von Spiegeln etc. mit Hülfe der Photographie (Leclerc) 448. Moderne Cyanotypie (Eder) 511. Asphaltpräparat für Photographie (Kayser) 669. Silberverbrauch bei photographischen Processen (Eder) 824.

Brennmaterialien.

Kohle.

Schwedische Kohlenprod. 15. Best. des Brennwerthes der Kohle (Munroe) 154. Selbstentzündung der Steinkohle (Haedicke) 205.

Petroleum.

Zusammensetzung des kaukasischen Petroleums (Schützenberger und Jonine) 22. Naphta- und Schwefelindustrie im Kaukasus (Mendelejeff) 27. Feuergefährlichkeit der Lager leerer Petroleumfässer (Ulex) 89. Producte der Destillation des Petroleumgastheers (Rudnew) 154.

Kohlenproducte.

Trockne Destillation des Holzes (Fischer) 60. Torfe der krystallinischen Schichten von Finisterre (De Molon) 154. Destillation von Kohlentheer (Trewsby und Fenner) 336. Versilberung von Glas (Benrath) 446.

№ 1. 5. Jan. 1881.

Chemisches Central-Blatt.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Schwarz, *Leitungsfähigkeit des Glases für den galvanischen Strom.* Vf. hatte den Gedanken gefasst, zur Decoration, Bildung von Namenszügen u. dergl. einen feinen Platindraht zwischen Spiegelglasplatten einzuschmelzen und durch einen galvanischen Strom im Glühen zu erhalten. Das Einschmelzen gelang leicht in einer Gasmuffel. Zu seinem Erstaunen bemerkte er aber, als er die Pole einer achtplattigen Chromsäure-Batterie mit den hervorstehenden Platinenden verband, dass diese zwar heftig erglühten, dass der Drahttheil zwischen den Glasplatten dagegen vollkommen dunkel blieb, während sich gleichzeitig das Glas sehr stark erwärmte. Das Experiment wurde dahin abgeändert, dass zwei gleichlange Platindrähte zwischen den Polen der Batterie ausgespannt wurden, von denen der eine frei, der andere dagegen in eine dickwandige Capillarröhre an beiden Enden eingeschmolzen war; bezeichnen wir ihn als den Glasdraht. Als der freie Draht die Pole verband, erglühte er heftig und anhaltend. Als der Strom allein durch den Glasdraht ging, erglühte er nur schwach und nur momentan innerhalb des Glasrohres, dieses aber erwärmte sich stark. Als nun beide Drähte gleichzeitig mit den Polen verbunden wurden, erglühte der freie Draht im Anfange ebenfalls natürlich bedeutend schwächer, dem vergrösserten Drahtquerschnitte entsprechend. In dem Maasse aber, als sich das Glas des Glasdrahtes erwärmte, was sehr rasch geschah, erkaltete der freie Draht. Vf. schliesst aus dem Angeführten, dass das Glas in dem Maasse, als es sich erwärmt, zum Leiter des galvanischen Stromes wird. Der Strom im Drahte liefert die Anfangserwärmung; dadurch gewinnt das Glas Leitungsvermögen, und die in ihm strömende Elektricität steigert die Erwärmung so lange, bis das Gleichgewicht durch die Ausstrahlung hergestellt ist. (Pol. J. **238**. 309—10. Ende Nov. 1880. Graz.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot und **Ogier**, *Untersuchungen über die Isomerie: Benzol und Dipropargyl.* Die Polymerie ist mit der chemischen Verbindung zu vergleichen und repräsentirt den speciellen Fall, wo zwei sich verbindende Körper identisch sind; sie ist meistentheils von Wärmeentwickelung begleitet:

$$2C_{10}H_{10} \text{ (Amylen)} = C_{20}H_{20} \text{ (Diamylen)} \quad . \; . \; . \quad = +15{,}4 \text{ cal},$$

alle Körper gasförmig.

$$3C_4H_2 \text{ (Acetylen)} = C_{12}H_6 \text{ (Benzol)} \quad . \; . \; . \; . \quad +171 \text{ cal},$$

alle Körper gasförmig.

Die Fähigkeit, polymere Verbindungen zu bilden, ist besonders bei denjenigen Körpern vorhanden, welche unter Absorption von Wärme entstehen, also einen Energieüberschuss enthalten, welcher sie mit wahren Radikalen vergleichbar und zur Verbindung mit anderen Körpern sehr fähig macht; auf diesem Wege geschehen unter anderen die pyro-

genen Synthesen. Das Formen dagegen und die übrigen Körper, deren Bildung eine exothermische ist, haben zu viel ihrer Energie verloren, um noch die Fähigkeit der Polymerisation in gleich hohem Grade zu besitzen.

Die Metamerie, welche sämmtliche Fälle der sogen. Structur- oder Positionsisomerie umschliesst, kann von thermischem Gesichtspunkte aus auf drei Hauptfälle zurückgeführt werden.

1. *Metamerie mit Verschiedenheit der chemischen Function.* Hierher gehören diejenigen Körper, welche bei gleicher elementarer Zusammensetzung bei ungleicher Leichtigkeit in einfachere Verbindungen sich spalten lassen; z. B. Essigäther und Buttersäure, oder gewöhnlicher Aether und Butylalkohol. In diesem Falle ist der beständigere Körper derjenige, dessen Bildungswärme die grössere ist; seine Erzeugung aus den anderen Isomeren würde demnach exothermisch sein; die Umwandlung des Essigäthers in Buttersäure würde +40 cal, die des gewöhnlichen Aethers in Butylalkohol +12 cal entwickeln. Hiermit erfolgt eine Zunahme der Dichte und Erhöhung des Siedepunktes. Bei Vergleichung der nitrirten Körper mit denen der Nitrokörper ergiebt sich dasselbe.

2. *Metamerie mit Aehnlichkeit der Function und Gleichheit der Sättigungscapacität.* Berthelot hat früher gezeigt, dass bei der Umwandlung eines Alkohols in seine Isomeren etwas Wärme entwickelt wird; das Gleiche findet statt bei der Umwandlung eines primären Aldehydes in einen secundären, und der isomeren Säuren, z. B. der Aethylschwefelsäure und der Isäthionsäure. Alle diese Reactionen entwickeln wenig verschiedene Wärmemengen, bei dem Uebergange eines Körpers in einen metameren von gleichen Functionen und gleicher Sättigungscapacität ist also die Summe der Arbeiten eine sehr kleine. Spätere Arbeiten von Louguinine und Rechenberg haben dies bestätigt.

3. *Metamerie mit Aehnlichkeit der chemischen Function und Verschiedenheit der Sättigungscapacität, auch Kenomerie genannt.* Hierher gehört die Metamerie zwischen dem Camphen, welches ein Monochlorhydrat, $C_{20}H_{16},2HCl$, bildet. „Es scheint, dass diese Begriffe verallgemeinert und auf alle ungesättigten Körper angewendet werden können, welche in mehreren isomeren Zuständen von gleicher Condensation vorkommen, aber mit verschiedenen Sättigungscapacitäten begabt sind. Letztere müssen unter sonst gleichen Umständen um so grösseren Bildungswärmen entsprechen, je kleiner sie sind.“ (Berthelot, leçons sur l'isomérie). Ferner gehören hierher die ungesättigten Kohlenwasserstoffe 1., 2., 3., 4. Ordnung etc., wenn sie durch Verlust von H_2, $2H_2$, $3H_2$, $4H_2$ etc. aus den Formenkohlenwasserstoffen $C_{2n}H_{2n+2}$ entstanden sind. „Das Moleculargebäude wird immer weniger beständig in dem Maasse, als die leeren Plätze sich mehren, es muss daher eine Annäherung der Atome eintreten, um die leeren Stellen zum Verschwinden zu bringen. Hierdurch wird die Sättigungscapacität vermindert, zugleich aber auch die Stabilität erhöht, überdies muss die Annäherung der Atome auch durch eine Wärmeentwickelung zum Ausdrucke kommen, welche der inneren Arbeit entspricht, die in dem Momente, wo das stabile Gebäude sich constituirt, geleistet wird.“ (Berthelot a. a. O.).

Nachdem Berthelot durch solche Betrachtungen die Stabilität des Benzols und die Differenz, welche zwischen seiner theoretischen und seiner wahren Sättigungscapacität besteht, erklärt hat, fügte er (im Jahre 1863) hinzu: „Vielleicht wird man einst neben dem Benzol vier isomere Kohlenwasserstoffe finden, von denen der eine die ungesättigte Verbindung 4. Ordnung ist, während die anderen im 3., 2. und 1. Grade ungesättigt, ja vielleicht ganz und gar gesättigt sind.“

Diese Voraussagungen sollen durch die folgenden Thatsachen eine Bestätigung finden.

L. Henry hat im Jahre 1872 das Dipropargyl beschrieben, welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Benzol, $C_{12}H_6$; sein Siedepunkt ist gleichfalls benachbart (85 statt 81°), seine Dichte ist beträchtlich geringer (0,82 statt 0,89), aber besonders unterscheiden sich die beiden Körper durch ihre Sättigungscapacität und Beständigkeit. Während das Benzol in seiner Beständigkeit an die Körper der Formenreihe erinnert und nicht fähig ist, sich zu polymerisiren, ist das Dipropargyl weit veränderlicher, kann bis 8 Aeq. Brom fixiren übereinstimmend mit der Theorie, und polymerisirt sich leicht, wie sogleich gezeigt werden soll. Die Constitution dieser beiden Kohlenwasserstoffe wird sich durch die beiden Formeln ausdrücken lassen:

Dipropargyl . . . . $C_6H_2\ [-]\ [-]\ [C_6H_4(-)\ (-)]$,

derivirt von dem Dipropylenhydrür: $C_6H_6,(C_6H_s)$ oder $C_6H_2[H_2]\ [H_2]\ [C_6H_4(H_2)(H_2)]$.

Benzol . . . . $(C_4H_2)(C_4H_2)(C_4H_2)$,

derivirt von dem Aethylenhydrür: $C_4H_2(H_2)(H_2)$.

Von diesem Kohlenwasserstoffe, von welchem L. Henry den Vf. eine grössere

Menge zur Verfügung gestellt hat, haben letztere die Verbrennungs- und Bildungswärme bestimmt und mit denen des Benzols verglichen.

Die Verbrennungswärme des Benzols ist bereits im Jahre 1878 bestimmt worden; man verdampfte Benzol im Luftstrome und entzündete es in einer Verbrennungskammer aus Glas in Sauerstoff, indem man hierbei auf die Producte einer unvollkommenen Verbrennung (Kohlenoxyd und Benzol Rücksicht nahm. Es ergab sich für das flüssige Benzol bei 78 g 776 cal. Der Versuch wurde in der calorimetrischen Bombe wiederholt, doch entzogen sich hierbei immer einige Procent der Verbrennung. Da sich keine Kohle abgeschieden hatte, so konnte man die unvollkommen verbrannte Quantität in Rechnung ziehen und daraus ergab sich für:

$$C_{12}H_6 \text{ Gas} + O_{30} = 6C_2O_4 + 3H_2O_2 \text{ flüssig; im Mittel: } +783{,}2 \text{ cal.}$$

Für das flüssige Benzol berechnen sich hiernach 776,0 cal. Ein Werth, der natürlicher Weise zufällig mit obigem identisch ist. Man hat hiernach folgende Gleichungen:

C_{12} (Diamant) $+ H_6 = C_{12}H_6$ Gas, absorbirt . . . $-12{,}2$ cal; flüssig: $-5{,}0$ cal.
C_{12} (Kohle) $+ H_6 = C_{12}H_6$ Gas, entwickelt . . $= 5{,}8$ cal; flüssig: $=13{,}0$ cal.

Die Summe der Arbeiten, welche bei der Bildung des Benzols aus den Elementen geleistet werden, ist also gering, und zwar ist diese Summe entweder positiv oder negativ, je nach dem Zustande, in welchem man den Kohlenstoff annimmt.

Die Verbrennung des Dipropargyls wurde gleichfalls in der calorimetrischen Bombe ausgeführt, sie ist ebenfalls nicht vollkommen und hinterlässt überdies einen kohligen Rückstand. Dies hat vielleicht seine Ursache in der Leichtigkeit, in welchem sich das Dipropargyl in der Wärme polymerisirt. Die Vergleichung des Anfangsgewichtes des Kohlenwasserstoffes mit dem der Kohlensäure gestattet, die Menge des unvollkommen verbrannten Antheiles zu berechnen. Bei den am besten gelungenen Versuchen überstieg dieser nicht 1,9 p. c. der Gesammtmenge, in anderen Fällen allerdings erreichte er die Höhe von 6 p. c. Man zog diese unverbrannte Kohle in Rechnung, indem man annahm, dass von einer ihr entsprechenden Dipropargylmenge nur der Wasserstoff verbrannt sei. Im Mittel von 6 Verbrennungen ergab sich für:

$$C_{12}H_6 \text{ Gas} + O_{30} = 6C_2O_4 + 3H_2O_2 \text{ flüssig: } +853{,}6 \text{ cal,}$$

wenn man annimmt, dass der unvollkommen verbrannte Theil Kohlenstoff und Wasser geliefert hat; oder: 842,8 cal, wenn man annimmt, dass sich Kohlenoxyd und Wasser gebildet haben. Die erstere Ziffer ist jedenfalls die der Wahrheit am nächsten kommende. Dieser Werth übersteigt um mehr als ein Zehntel die Verbrennungswärme des Benzols, sie giebt für die Bildungswärme des gasförmigen Dipropargyls:

C_{12} (Diamant) $+ H_6 = C_{12}H_6$ Gas . . . . $-82{,}8$ cal
C_{12} (Kohle) $-64{,}8$ cal.

Das Dipropargyl ist also unter einer beträchtlichen Wärmeabsorption entstanden, ebenso wie das Acetylen (—61,1); das Allylen (—46,5); das Aethylen (—15,4); alles vom Diamant aus berechnet.

Die Bildung von Acetylen würde entwickeln: +100,5 cal; die des Benzols entwickelt fast die doppelte Menge: +171,1 cal. Die Umwandlung des Dipropargyls in Benzol: +70,6 cal. Sie würde von einer Zunahme der Dichte (0,89 statt 0,82) begleitet sein, während die Siedepunkte nicht sehr verschieden sind (81 und 85°).

Die Versuche, welche angestellt wurden, das Dipropargyl direct in Benzol umzuwandeln, haben kein Resultat ergeben, allein man erkannte hieraus die grosse Leichtigkeit, mit der sich das Dipropargyl polymerisirt, im Einklange mit der Theorie. Erhitzt man es auf 225° 6 Stunden lang in einer geschlossenen Röhre in einer Stickstoffatmosphäre, so verwandelt es sich in ein festes, harziges, in Aether unlösliches Polymeres; dieses zersetzt sich unter Verkohlung bei stärkerem Erhitzen, ohne das Benzol zu regeneriren. Wird das Dipropargyl eine Stunde lang bei 300° erhitzt, so zersetzt es sich unter Entwickelung einer grossen Menge Gas und einer kohligen Substanz, giebt aber auch hierbei kein Benzol. Von rauchender Salpetersäure wird es heftig angegriffen unter Bildung nitrirter harziger Körper. Ebenso liefert Jod polymere jodhaltige Producte. In Berührung mit conc. Schwefelsäure schwärzt es sich, löst sich in grosser Menge auf, beim Verdünnen mit Wasser erhält man kein Benzol, aber ein flüchtiges Hydrat, dessen Geruch dem des Mesitylenoxydes (aus Aceton) nahe kommt.

Kurz zusammengefasst ergiebt sich Folgendes:

Es findet Wärmeentwickelung oder Verlust von Energie statt:

1. Wenn sich *mehrere verschiedene Körper* verbinden, um eine neue Substanz zu bilden *(eigentliche chemische Verbindung).*

2. Wenn sich mehrere gleiche Moleküle zu einer höher condensirten Substanz vereinigen, (Polymerie).

3. Wenn ein Körper, der mit einer gewissen Sättigungscapacität begabt ist, sich in einen isomeren von gleicher Condensation umwandelt, dessen Fähigkeit, sich mit anderen Körpern zu addiren, geringer ist (Kenomerie), es vollzieht sich dann innerhalb der Substanz selbst eine Art innerer Sättigung. (C. r. **91.** 781—87. [15.] Nov. 1880.)

4. Organische Chemie.

L. v. Barth, Ueber die *Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin und die Constitutionsformel des Benzols.* Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung des Brenzkatechins erhält man neben Kohlensäure, Oxalsäure und einigen Nitroproducten die genannte Carboxytartronsäure, welche in Form ihres sauren Natronsalzes abgeschieden werden konnte. Dasselbe zeigt die Zusammensetzung und alle Eigenschaften, die seiner Zeit von Gruber angegeben wurden. Zur weiteren Controle der Formel gelang es auch, ein neutrales Barytsalz darzustellen, dessen Zusammensetzung durch $C_4Hba_3O_7$ ausgedrückt wird. Die Bildung einer dreibasischen Säure mit vier Kohlenstoffatomen aus einem Benzolabkömmlinge, der keine kohlenstoffhaltigen Seitenketten besitzt, lässt sich, wenn man nicht die mehr als unwahrscheinliche Annahme machen will, ein so labiler sauerstoffreicher Körper entstehe durch Synthese aus Bruchstücken eines zerfallenen Benzolkernes, bei einem so vorwiegend auf Oxydation und Zersetzung beruhenden Vorgange, nur dadurch erklären, dass schon im Benzol ein Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, eine Annahme, die dann nothwendig dazu führt, auch die übrigen Kohlenstoffatome als in gleicher Weise gebunden anzusehen. Es bedeutet dies nichts anderes, als das Verlassen der Ringformel und das Acceptiren der sogen. Prismenformel, als der nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse entsprechendsten. Diese Ansicht findet eine weitere Bestätigung darin, dass in der allerjüngsten Zeit Thomsen, von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, durch seine thermochemischen Untersuchungen zu einem ähnlichen Schlusse gelangt ist. (Wien. Anz. [18.*] Nov. 1880. Wien.)

L. v. Barth und **J. Herzig,** Ueber *Mesitylendisulfosäure.* Durch Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf Mesitylen lässt sich unter gewissen Modalitäten die genannte, bisher noch unbekannte Sulfosäure erhalten. Sie ist krystallisirt und giebt auch wohl charakterisirte, ebenfalls krystallisirte Salze, von denen eine Anzahl zur Bestätigung der Formel dargestellt und analysirt wurde. Bei der Einwirkung von schmelzenden Alkalien liefert sie, unter Rücksubstitution von H statt einer SHO_3-Gruppe, dieselbe Oxymesitylensäure, die auch aus der Monosulfosäure entsteht. Bei der trocknen Destillation ihres Kaliumsalzes wird fast quantitativ Mesitylen regenerirt. Durch Erhitzen mit Cyankalium oder mit Natriumformiat werden nur sehr geringe Mengen krystallisirbarer Substanzen erzeugt, so dass diese Reactionen als zur Gewinnung neuer Derivate unbrauchbar bezeichnet werden müssen. Die Vff. heben besonders hervor, dass trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen es nicht möglich war, eine Mesitylentrisulfosäure zu erhalten und es scheint daher fast, als ob kohlenstoffhaltige Seitenketten, die in den Benzolkern eingetreten sind, die Bildung höherer Sulfosäuren sehr erschweren oder unmöglich machen. Ueber diesen Punkt wollen die Vff. gelegentlich besondere Untersuchungen anstellen, sowie sie auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Tribrommesitylen und die bei hohen Temperaturen aus dem Mesitylen entstehenden Condensationsproducte in den Kreis derselben gezogen haben. (Wien. Anz. 1880. 215—16. [4.*] Nov. 1880. Wien.)

Ad. Lieben und **Zeisel,** Ueber *Condensationsproducte der Aldehyde.* Diese Arbeit bezieht sich speciell auf den *Crotonaldehyd* und seine Derivate. Es werden darin additionelle Verbindungen des Crotonaldehydes mit Natriumdisulfit, sowie mit Brom beschrieben und dann die Reduction des Crotonaldehydes, deren Ausführung Schwierigkeiten bot, ausführlich dargelegt. Als Reductionsproducte wurden Normalbutylalkohol (sammt Butyraldehyd) und ein neuer ungesättigter Alkohol, C_4H_8O, erhalten, den die Vff. als *Crotonylalkohol* bezeichnen. Derselbe stellt eine bei 118—120° siedende Flüssigkeit dar, die in ihrem Verhalten viel Aehnlichkeit mit Allylalkohol zeigt. Mit Jodwasserstoff liefert sie selbst in der Kälte secundäres Butyljodür. Mit Brom verbindet sie sich additionell zu einem Dibromür, dessen Reindarstellung noch nicht gelungen ist, von dem jedoch festgestellt wurde, dass es mit nascirendem Wasserstoffe Crotonylalkohol regenerirt, und dass es beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff einen dreiwerthigen Alkohol, $C_4H_7(OH)_3$, liefert. Es ist dies ein neues Glycerin, das dem gewöhnlichen, bisher allein bekannten Glycerin in seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften sehr ähnlich ist. So wie dieses stellt das *Butenylglycerin* eine sehr dicke, süss

schmeckende Flüssigkeit dar, die sich in Wasser in jedem Verhältnisse löst, und die bei 27 mm Druck bei 172—175° siedet. Mit Essigsäureanhydrid liefert es ein den Fetten vergleichbares *Triacetin*, das ohne Zersetzung destillirbar ist und bei 740,2 mm Druck bei 261,8° siedet. Mit Jodwasserstoffsäure giebt es secundäres Butyljodür, dagegen mit Jod und Phosphor, wofern überschüssiges Glycerin auf diese Agentien einwirkt, ein dem Jodallyl ähnliches *Crotonyljodür*, C_4H_7J, das bei 131—33° siedet und einen scharfen Geruch besitzt, auch mit metallischem Quecksilber sich verbindet. Mit Oxalsäure erhitzt, verhält sich das Butenylglycerin ganz ähnlich dem bekannten Glycerin. Unter Entwickelung von Kohlensäure destillirt erst Ameisensäure und später eine stechend riechende, ölige Flüssigkeit, aus der sich, wie es scheint, Crotonylalkohol gewinnen lässt. (Wiener Anz. 1880. 325—28. [11.*] Nov. 1880. Wien.)

Ad. Lieben und **Zeisel,** Ueber *Reduction des Crotonchlorals.* Die Vff. zeigen, dass bei vollständig durchgeführter Reduction das Crotonchloral, obgleich zu den gesättigten Verbindungen gehörend, doch dieselben Reductionsproducte liefert wie Crotonaldehyd. (Wien. Anz. 1880. 228. 11.* Nov. 1880. Wien, Lieben's Lab.)

L. v. Barth, *Notiz über Mononitropyrogallol.* Bei einer nicht allzu lange andauernden Einwirkung von N_2O_3 auf Pyrogallussäure entsteht neben anderen Producten vornehmlich der genannte Körper, der nach dem Umkrystallisiren in braungelben, langen Nadeln oder in dickeren grossen Prismen erscheint. Er enthält ein Molekül Krystallwasser, das sehr leicht entweicht. Die wasserfreie Verbindung von der Formel $C_6H_5(NO_2)O_3$ ist gelb. Das Mononitropyrogallol lässt sich leicht amidiren, doch ist weder die freie, noch die salzsaure Amidoverbindung im reinen Zustande isolirbar. Letztere giebt auch in sehr verdünnter Lösung mit Alkalien eine prachtvoll blaue, in's Blauviolette ziehende Farbenreaction. (Wien. Anz. 1880. 230—31. 18.* Nov. 1880. Wien.)

H. Weidel und **A. Cobenzl,** Ueber *Derivate der Cinchoninsäure und des Chinolins.* Die Vff. konnten sowohl durch die Einwirkung von Vitriolöl und Phosphorsäureanhydrid auf Cinchoninsäure bei 180°C. als auch mittels Schwefelsäureanhydrid zu einer nach der Formel $C_{10}H_6(SHO_3)NO_2$ zusammengesetzten Sulfosäure gelangen, welche sie *α-Monosulfocinchoninsäure* benennen. Sie beschreiben eine Anzahl Salze dieser schön krystallisirenden Säure. Durch Verschmelzen mit Aetzkali gelang es, den SHO_3-Rest durch OH zu substituiren, und sie erhalten so die als *α-Oxycinchoninsäure* beschriebene Verbindung, welche mit der Oxycinchoninsäure Königs isomer ist.

Die α-Oxycinchoninsäure spaltet sich bei höherer Temperatur im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_7NO_3 = CO_2 + C_9H_7NO$$

und liefert ein Oxychinolin, welches als *α-Chinophenol* beschrieben wird. Es ist durch eine grüne, dem Brenzcatechin ähnliche Eisenreaction ausgezeichnet. Die Formel des α-Chinophenols haben die Vff. durch die Bestimmung der Dampfdichte und durch die Untersuchung der Salzsäure- und Pladindoppelverbindungeu controlirt.

Die α-Oxycinchoninsäure liefert bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali eine Pyridintricarbonsäure. Aus dieser Thatsache schliessen die Vff., dass der SHO_3-Rest, resp. die OH-Gruppe in den Benzolkern eingetreten ist, da im Falle, als die Substitution im Pyridinkerne stattgefunden hätte, bei dieser Reaction eine Oxypiridintricarbonsäure entstanden sein müsste. (Wien. Anz. 1880. 226—27. 11*. Nov. 1880. Wien, Barth's Lab.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Schulze, *Der Eiweissumsatz im Pflanzenorganismus.* (Landw. Jahrb. **9.** 689; Naturf. **13.** 463—66. 4. Dec. 1880.)

Astaschewsky, Ueber die *Säurebildung und den Milchsäuregehalt der Muskeln.* Nach du Bois-Reymond verändern ganz frische lebendige Muskeln violettes Lackmuspapier nicht; wenn aber der Muskel seine Leistungsfähigkeit eingebüsst hat und todtenstarr geworden ist, dann reagirt er sofort sauer. Aber ausser der postmortalen Säurebildung soll sich auch intra vitam, infolge heftiger und anhaltender Muskelcontractionen, ebenfalls Säure bilden. Die saure Reaction der angestrengten Muskeln soll weder von Kohlensäure, noch von saurem phosphors. Kali, sondern von Milchsäure herrühren. Spätere Arbeiten anderer Physiologen über diesen Gegenstand haben die Sache bis jetzt nicht zur völligen Klarheit gebracht, und daher versuchte der Vf., diese Lücke auszufüllen. Versuche an Kaninchen führten zu dem Resultate, dass die Milchsäure in den tetanisirten, sowie in den ruhenden Muskeln an Basen gebunden ist, denn nur ein einziges Mal konnten Spuren freier Milchsäure, und zwar in den ruhenden Muskeln gefunden werden. Es wurde dann bei einer anderen Versuchsreihe die Milchsäure in Freiheit gesetzt; Versuche, mit *ruhenden und tetanisirten* Muskeln ausgeführt, ergaben, dass die Menge der *milchsauren Salze in den letzteren viel* geringer ist, als in den ersteren.

Weiter zeigt sich, dass die saure Reaction der todtenstarren Muskeln von saurem phosphors. Kali herrührt, und dass die Menge dieses Salzes in arbeitenden Muskeln viel geringer ist, als in den ruhenden.

Bei der Gerinnung des Muskels durch Alkohol, durch Siedehitze oder durch Chlornatriumlösung erhält der Muskel stets die saure Reaction. Bei allen Erstarrungsarten tritt Ansäuerung der Muskeln ein. Was die saure Reaction der tetanisirten, aber noch nicht erstarrten Muskeln betrifft, so hängt diese, wie der Vf. glaubt, von Kohlensäure ab. Die Untersuchungen, welche er im Laboratorium von Kowalewsky in Kasan mit Salzfröschen ausgeführt hat, zeigen, dass das in einer mit Lackmus gefärbten einhalbprocentigen Chlornatriumlösung arbeitende Froschbein diese etwas röthet, aber dass diese rothe Farbe beim Kochen und bei Durchleitung eines Luftstromes verschwindet. (Ztschr. phys. Chem. **4.** 397—406. 8. Nov. [7. Aug.] 1880. Strassburg.)

B. Demant, *Zur Frage nach dem Harnstoffgehalte der Muskeln.* Obgleich neuerdings von verschiedenen Autoren der Harnstoffgehalt der Muskeln als so sicher angesehen wurde, dass sogar quantitative Bestimmungen desselben versucht worden sind, ist dennoch die Existenz des Harnstoffes in den Muskeln noch nicht in exacter Weise nachgewiesen worden, und es muss demnach noch als eine offene Frage betrachtet werden, ob die Muskeln in der Norm wirklich Harnstoff oder andere, dem Harnstoffe verwandte Körper ausser Kreatin und Kreatinin enthalten. Der Vf. hat deshalb auf den Rath von Hoppe-Seyler eine eingehende Untersuchung angestellt, auf deren Einzelheiten wir verweisen, und aus denen sich mit aller Sicherheit ergab, dass die Muskeln einen Harnstoff oder einen ähnlich substituirten Körper (Guanidin) enthalten; wenn es ein Harnstoff ist, so kann er nicht substituirt sein, da er beim Kochen mit Baryt einfaches Ammoniak liefert. (Z. phys. Chem. **4.** 419—22. 8. Nov. [21. Aug.] 1880. Strassburg.)

A. Bornträger, Ueber *rechtsdrehende zuckerfreie Harne.* Vor einigen Jahren hatte Vf. Gelegenheit, zwei Harne zu untersuchen, die deutlich rechts drehten, ohne dass diese Rotationen durch Zuckergehalt verursacht wurden. Die Harne stammten von zwei in einer Entwöhnungskur begriffenen Morphiophagen her, denen einige (3 und 8) Tage zuvor die letzte Dosis Morphium verabfolgt worden war. Die Excrete besassen normales Aussehen, während die an den vorhergegangenen Tagen gelassenen durch Gallenfarbstoff dunkel gefärbt gewesen waren. Die Rotationen betrugen +0,4 und +0,6; dieselben verschwanden durch Bleiessigzusatz sofort, waren somit jedenfalls nicht durch Zucker bedingt. Auch der Verlauf der mit der Seegen'schen Modification ausgeführten Trommer'schen Probe liess den Schluss auf einen Zuckergehalt der Harne nicht zu. Nach dem Mitgetheilten vermuthete Vf., dass jene Harne ihr rechtsseitiges Rotationsvermögen einem Gehalte an Gallensäuren verdankten, jedenfalls rührte dasselbe aber nicht von Zucker her. Auch diese Beobachtung zeigt, dass die Resultate der optischen Untersuchung von Harnen auf Zucker unter Umständen unzuverlässige Zahlen ergeben können.

Zum Schlusse macht Verf. einige Bemerkungen über den Grad der Genauigkeit bei den Beobachtungen mit dem Soleil-Ventzke'schen Diabetometer. Während Wild (Ueber ein neues Polaristrobometer, Bern 1865. 24. f.) den mittleren Fehler selbst bei Beobachtungen in verdunkeltem Zimmer zu +1,5 Scalentheilen angiebt, nimmt Hoppe-Seyler (Physiol. und pathol. chem. Analyse 1875. 32) denselben für klare, mässig gefärbte Flüssigkeiten zu 0,1, höchstens 0,2, und Scheibler (Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 14) zu +0,15 jener Theile an. Seegen (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 64. Abth. 2. 25) äussert sich dahin, dass in einer ungefärbten Flüssigkeit ein vorzüglich eingeübtes Auge eine Ablenkung um wenige Theilstriche des Nonius zu erkennen vermöge, dass aber bei einem noch so gut entfärbten Harne, der stets einen Stich in's Gelbe behalte, auch der Geübteste eine weniger als einen Scalentheil (an dem von Seegen benutzten Apparate, wie es scheint, gleich 3 Thln. des Nonius) betragende Ablenkung nicht ausfindig machen könne. Vf. hat bei ca. 1000 Untersuchungen mit dem erwähnten Diabetometer, wenn farblose oder schwach gelb gefärbte Fluida vorlagen, bei zwei oder drei Beobachtungen in der Regel dieselben Werthe oder doch solche erhalten, die nur um 0,1 Scalentheil von einander abwichen, aber auch bei mässig gefärbten Harnen überstieg die Differenz selten 0,2 Scalentheile. Er hat somit denselben Grad von Genauigkeit erreicht wie Hoppe-Seyler, Seegen und Scheibler. (Arch. Pharm. [3.] **14.** 293—94. Mitte Oct. 1880. Marburg.)

A. Danilewsky und **P. Radenhausen,** *Untersuchungen über die Eiweissstoffe der Milch.* (Forsch. a. d. Geb. der Viehhaltung **3.** 1—31. Genf.)

L. Brieger, *Weitere Beiträge zur Kenntniss des Skatols.* Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen über die Bildung des Skatols aus Eiweiss, Pancreas und Fleisch (Nencki, E. und H. Salkowsky) und Bluteiweiss (Vf.), war es von Werth, zu ermitteln, ob das Skatol ein ebenso characteristisches Zersetzungsproduct der Eiweissfäulniss ist, als das Indol und Phenol. Nach der von ihm angegebenen Methode zur Trennung des Skatols vom Indol, gelang es dem Vf. aus Fibrin, Chinaeiweiss und Leber nach 5tägiger Fäulniss

nur Spuren, aus $^1/_2$ Pfund nassen Caseïn, 4 mg Skatol vom Schmelzpunkt 91° zu erhalten; die Indolausbeute war dabei stets relativ beträchtlich. Die Fäulniss von Kleber lieferte weder Indol noch Skatol. Es scheint demnach das Skatol als constantes Product der fortgeschrittenen Fäulniss der thierischen Eiweisskörper betrachtet werden zu müssen. Man hat nur bei früheren Versuchen dies nicht beachtet, weil eben ein Verfahren der Trennung auch geringerer Mengen von Skatol vom Indol nicht bekannt war. Die von Baumann (Z. physiol. Chem. **4**. 304) gefundene Thatsache, dass reines Tyrosin weder bei der Fäulniss noch beim Schmelzen mit Aetzkali, Indol oder Skatol liefert, weist darauf hin, dass ein anderer leicht abspaltbarer Atomcomplex des Eiweisses die Vorstufen dieser Substanzen in sich schliesse. Nachdem Vf. von Baumann grössere Quantitäten der bei der Darstellung des Tyrosins mittels Kochen von Hornspänen mit Schwefelsäure restirenden Laugen erhalten hatte, wurden diese neutralisirt, das Tyrosin, welches daraus herauskrystallisirte, möglichst entfernt und die Lösungen mit Cloakenschlamm 4—10 Tage bei 36° C. stehen gelassen, sie enthielten dann stets nur Skatol, nie Indol. Andererseits lieferte Bluteiweiss, das mit verdünnter Schwefelsäure 4 Tage lang gekocht worden war, von den Abscheidungen abfiltrirt und dann neutralisirt beim Digeriren bei 36° C. mit Schlamm nur Spuren von Skatol, kein Indol, während mir sonst das nicht mit Schwefelsäure behandelte Bluteiweiss eine reiche Quelle zur Gewinnung des Skatols und theilweise auch des Indols abgab. Es lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass bei der Zersetzung des Eiweisses mit Säuren die Vorstufen, aus denen das Indol hervorgeht, völlig umgewandelt werden, bezw. verharzen, während die Muttersubstanzen des Skatols jedenfalls zum Theil diesen Angriffen widerstehen. Vielleicht ist diese Substanz identisch mit dem Körper, welcher in den Harn übergeht. Auch hier ist durch Baumann (Ber. Chem. Ges. **13**. 279) erwiesen, dass man bei der Fäulniss desselben nur Skatol, nie Indol gewinne. Vielleicht ist diese Substanz identisch mit der skatologenen Substanz von E. und H. Salkowski (das. **13**, 189).

Ueber das Schicksal des Skatols im thierischen Organismus habe ich bereits früher für Frosch und Kaninchen den Beweis angetreten, dass es von diesen Thieren als gepaarte Schwefelsäure ausgeschieden werde (das. **13**. 1985). Mittels der von ihm angegebenen Methode hat er 7 g reines Skatol dargestellt und dasselbe innerhalb 2 Tagen einem Hunde von ca. 22 kg einverleibt. Das Thier, welches am ersten Tage je 3 g, am nächsten Morgen den Rest einnahm, befand sich darauf hin ganz wohl. Während vor der Einfuhr des Skatols in 50 ccm Urin einmal die Menge der Schwefelsäure der Salze (A) 0,157 g, die Aetherschwefelsäuren (B) 0,02 g betrugen, also A : B = 7,85, und 50 ccm eines anderen Urins 0,168 g Schwefelsäure der Salze = A und 0,017 g Aetherschwefelsäuren = B, also A : B = 9,8 ergaben, waren in 50 ccm des am Tage nach der Einverleibung des Skatols gelassenen Harnes die Aetherschwefelsäuren ca. um das Vierfache vermehrt. Es betrug nämlich die Schwefelsäure der Salze (A) 0,126 g, die Aetherschwefelsäuren 0,066 g (B) also A : B = 1,9. Das Verhältniss von A zu B hatte sich also durch die Skatolfütterung von 9,8 zu 1,9 verschoben. Dieser Urin gab mit Eisenchlorid eine starke Violettfärbung, die theilweise in den Aether überging, mit concentrirter Salzsäure färbte er sich roth.

Um nun diese Aetherschwefelsäuren des Skatols in Substanz darzustellen, verarbeitete Vf. den Urin nach dem gleichen Verfahren, welches Baumann und der Vf. (Z. physiol. Chem. **3**, 254) bei der Darstellung des indoxylschwefelsauren Kali benutzt hatten. Der Urin wurde zur Krystallisation eingedampft und mit 90 p. c. Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wurde nur nun in der Kälte mit alkoholischer Oxalsäurelösung versetzt, so lange als der Niederschlag sich noch vermehrte. Nach ca. $^1/_4$ Stunde wurde rasch abfiltrirt und sofort mit einer alkoholischen Lösung von Kali versetzt, von dem ausgeschiedenen oxalsaurem Kali, abfiltrirt der Alkohol bis auf ein kleines Volum eingeengt und dann absoluter Alkohol hinzugegossen. Beim Stehen in der Kälte schieden sich dann Krystallwarzen nebst Schmieren ab. Es wurde nun der Alkohol abgegossen und von neuem absoluter Alkohol hinzugefügt, wobei sich wiederum Krystalle, aber weniger Schmieren absetzten. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis keine Schmieren, sondern nur Krystalle ausschossen. Leider reichten dieselben zur Analyse nicht aus und konnten deshalb nur ihre Eigenschaften studirt werden. Diese Krystalle in einem trockenen Reagenzglase erhitzt, entwickeln rothe Dämpfe. Der Rückstand mit Chlorbarium versetzt, gab einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Krystalle, in Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure versetzt, färbten die Lösung roth, aus der nach Zusatz von Chlorbarium, beim Kochen schwefelsaurer Baryt herausfiel. Es ist demnach nicht zweifelhaft, dass das Skatol eine analoge Umänderung im Organismus erleide, wie das Indol. Die im Harn auftretende gepaarte Verbindung des Skatols wird, gleichwie die des Indols als Indoxylschwefelsäure, als *Skatoxylschwefelsäure* zu bezeichnen sein. Die übrigen Rückstände wurden in Wasser *gelöst und zur Darstellung* des *Skatofarbstoffes* verwendet. Fügte man *nämlich zu diesen Lösungen circa* $^1/_3$ Volum concentr. Salzsäure, so schied sich beim Er-

kalten ein amorpher, rother Niederschlag ab. Derselbe wird sorgsam mit Wasser und dann mit Aether, in den der Indigo hineingeht, ausgewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. Dieser Skatolfarbstoff ist unlöslich in Aether und Wasser, leicht löslich aber in Alkohol, den er prächtig burgunderroth färbt. Beim Versuch, ihn beim Eindampfen des Alkohols zu gewinnen, wandelt er sich in eine braune, in Alkohol, Wasser und Aether unlösliche Modification um. Der gleiche braune Farbstoff resultirt auch beim Kochen von skatoxylschwefelsäurehaltigem Urin. Die vom Vf. mit dem rothen Skatolfarbstoff angestellten Analysen haben zu einer einfachen Formel nicht geführt. Erhitzt man den rothen Farbstoff oder das in Alkohol unlösliche braune Product desselben mit Zinkstaub, so entwickelt sich der penetrante Geruch nach Skatol. Die geringen Mengen des dabei erhaltenen Sublimates geben die Skatolreactionen. (Z. physiol. Chem. **4.** 214—18. 8. Nov. [18. Aug.] 1880. Berlin).

L. Feder und **E. Voit,** Zur *Harnstoffbildung aus pflanzensauren Ammoniaksalzen.* Die Versuche der Vff. bestätigen die Angaben von HALLERVORDEN, dass beim Hunde kohlensaures Ammoniak in den Harnstoff übergeht, und erweitern sie dahin, dass das essigsaure Ammoniak sich ebenso verhält. Weiterhin bestätigen die Vff. die Angaben von SALKOWSKI, dass die zur *Bestimmung der Chloride im Harn* gewöhnlich ausgeübte Methode des Schmelzens mit Salpeter für Hundeharn und noch mehr bei höherem Gehalt desselben an Chlorammonium zu niedrige Werthe giebt, und dass sich dieser Fehler durch Zusatz von kohlensaurem Natron zum Harn beseitigen lässt. (Z. f. Biolog. **16.** 177; Med. C.-Bl. **18.** 886—87, 27. Nov. 1880.)

E. Baumann und **C. Preusse,** Zur *Geschichte der Oxydationen im Thierkörper.* Bemerkung gegen NENCKI und GIACOSA (siehe Seite 695). (Z. physiol. Chem. **4.** 455—58, 8. Nov. [25. Oct.] 1880. Berlin).

R. Boehm und **F. A. Hoffmann,** Ueber die *postmortale Zuckerbildung in der Leber.* (PFLÜGER's Arch. **23.** 205—219. 29. Oct. 1880. Dorpat).

E. Landsberg, *Untersuchungen über das Schicksal des Morphins im lebenden Organismus.* Es wurden Vergiftungsversuche mit Morphin auf innerlichem, subcutanem Wege und mittels unmittelbarer Einspritzung in's Blut angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten. Nach Einverleibung in den Magen wird das Morphin theilweise resorbirt, theilweise bleibt es längere Zeit unverändert. Dieser letztere Theil kann nun entweder durch Erbrechen aus dem Magen entfernt werden, oder es geht in den Darmcanal über und wird mechanisch mit dem Kothe fortgeschafft. Verendet das Versuchsthier infolge einer grossen Quantität des Giftes, so kann man einen Theil des letzteren im Magen auffinden. Auf diese Weise erklärt es sich, warum manche Beobachter bei Vergiftungen durch Morphin dieses im Magen, Darmcanal und Fäces nachweisen konnten. Bei subcutaner Einspritzung gelang das Morphin vom Unterhautzellgewebe aus allmälig in die Blutbahn. In dieser wird es dann möglicher Weise unter dem Einflusse der Alkalescenz und der Gase des Blutes, möglicher Weise auch durch Fermente schnell umgesetzt oder zersetzt und nicht als solches, sondern nur in seinen Zersetzungsproducten, als Morphin höchstens in Spuren, durch den Harn ausgeschieden. Wie weit die Zersetzung des Alkaloids durch Fermente oder durch die Beschaffenheit des Blutes vor sich geht, ist schwer zu entscheiden. Nach einigen von TAYLOR aufgeführten Fällen, in denen ungemein grosse Quantitäten Laudanum (täglich 60—150 g) ohne Vergiftungserscheinungen genommen wurden, sowie nach einem von JACQUES beschriebenen Fall scheint das Vermögen des Blutes und der Gewebe, Morphin zu zersetzen, kein geringes zu sein. Bei der directen Einführung des Morphins in die Blutbahn gelang der Nachweis desselben im Blute selbst in dem Falle nicht, wo letzteres schon 3 Stunden nach Einführung des Giftes dem Versuchsobjecte entzogen und der Untersuchung unterworfen worden war. Das Blut unmittelbar nach der Einspritzung zu untersuchen, hielt Vf. für überflüssig, weil dadurch ja doch nur dasselbe erzielt worden wäre, wie durch Beimengung von Morphin zu Blut ausserhalb des Körpers. Es scheinen demnach von dem verabreichten Morphin sich immer bestimmte nicht kleine Quantitäten des Alkaloids im Blute zu zersetzen. Nur wenn das Vermögen des Blutes, Morphin zu zersetzen, durch das demselben entsprechende Quantum erschöpft ist, wird der Ueberschuss durch den Harn unverändert ausgeschieden und kann dann bei der chemischen Analyse in demselben nachgewiesen werden. (PFLÜGER's Arch. **23.** 413—33. Ende Nov. 1880.)

A. Fraenkel und **F. Röhmann,** *Phosphorvergiftung bei Hühnern.* (Z. physiol. Chem. **4.** 439—50. 8. Nov. [18. Oct.] 1880. Berlin).

L. Brieger, *Ueber einen Fall von Chylurie.* (Z. physiol. Chem. **4.** 407—13. 8. Nov. [.. Aug.] 1880. Berlin).

C. O. Cech, *Ueber desinficirende Wirkungen der Chlorphenole.* Versuche haben er...en, dass in gewisser Richtung die desinficirenden und heilkräftigen Eigenschaften des ...ols durch die der gechlorten Phenole übertroffen werden. So ist z. B. wiederholt ...achtet worden, dass beim Behandeln von eiternden Wunden mit Carbolsäure der

Heilungsprocess bei weitem nicht so rasch verläuft, als bei gleichzeitiger Anwendung von Phenol und Chlorkalk. Da das Product der Einwirkung beider die gleichzeitige Bildung von Mono-, Di- und Trichlorphenol ist, so wurde, um die Unbequemlichkeiten bei der Darstellung zu vermeiden, directe Chlorirung des Phenols durch Einwirkung von Chlorgas versucht, eine Methode, die zwar an und für sich theuer ist, aber doch zur Zeit festgehalten werden muss. Das Chlorphenolgemisch stellt eine blutrothe krystallinische Masse dar von eigenthümlichem durchdringendem Geruche und bitterem Geschmacke; es ist in Aether leicht löslich und an und für sich angewendet bedeutend weniger ätzend, als die Carbolsäure. Durch wiederholtes Abpressen des rothen Krystallmagma zwischen Fliesspapier erhält man glänzend weisse, aus Aether wawellitartig krystallisirende, prismatische Nadeln, die aus einer alkoholischen Lösung mit Wasser niedergeschlagen, in weissen Flocken herausfallen. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle, werden in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung direct zum Imprägniren der Verbände verwendet. (Journ. pr. Chem. [N. F.] **22.** 345—47. Ende Oct. [Aug.] 1880. St. Petersburg).

Tauber, Ueber *zwei neue Anaesthetica.* Nachdem Vf. (Naturforscherversammlung zu Danzig) die Frage erörtert hatte, in welcher Weise Substanzen den Körper passiren, entweder indem sie unverändert ausgeschieden werden oder verbunden mit einem anderen Körper, oder indem sie sich völlig zersetzen, wandte er sich gegen die Anschauung Liebreich's, welcher eine Theorie aufstellte, dahingehend, dass „solche, die Cl_3-Gruppe enthaltende Körper der Chloralwirkung ähnlich seien. deren C-Atome im Molekül so lose zusammengehalten werden, dass eine Existenz der Verbindung in alkalischen Flüssigkeiten unmöglich ist“. Das *Methylchloroform* CH_3—CCl_3 *(Monochloraethylidenchlorid)*, dem Chloroform ähnlich riechend, 1840 von Regnault entdeckt, spaltet sich sehr schwer durch Alkalien in Essigsäure und Salzsäure, die beide anästhesirend unwirksam sind. Wir haben hier also einen Körper vor uns, der die Cl_3-Gruppe, also den Chloroformcomponenten enthält, der 2 C-Atome im Molekül enthält, dessen Existenz in alkalischen Flüssigkeiten sehr wohl möglich, der kein Chloroform abspaltet, und der trotzdem eine ganz anästhesirende, dem Choroform ähnliche Wirkung auszuüben im Stande ist. Es wird hierauf über Versuche an Fröschen, Kaninchen und Hunden berichtet, auch theilt Vf. mit, dass er sich selbst von Langenbeck habe narcotisiren lassen. Die Resultate dieses und noch besser der mit dem zweiten Anästheticum *Monochloraethylenchlorid* CH_2Cl — $CHCl_2$ angestellten Versuche ergaben hauptsächlich, dass Puls und Respiration nicht wesentlich und viel weniger als durch Chloroform bei völliger Narcose verändert werden, weshalb Vf. das 2. Anästheticum den Chirurgen besonders empfiehlt. Zum Schluss demonstrirte Vf. die Wirkung des letztgenannten Körpers an einem Kaninchen und einer Taube. (Tagebl. d. Naturf. z. Danzig, **86.** 20. Sept. 1880.)

K. Kraut, Ueber *Magnesia alba.* (Arch. Pharm. [3] **14.** 252. Mitte Oct. Hannover).

H. Hager, Das *Gelatiniren der dialysirten Eisenflüssigkeit.* Schon im Jahre 1876 ist für das Gelatiniren der benannten Flüssigkeit die Erklärung gegeben, dass die Ursache dieser Erscheinung eine Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ferrihydrat, resp. eine zu weit getriebene Dialyse ist. Diese Uebersättigung kann auch durch den Contact mit ammonhaltiger Luft herbeigeführt werden. Da die atmosphärische Luft unserer Wohnungen und Laboratorien immer stark ammonhaltig ist, so muss man die dialysirte Eisenflüssigkeit in gut geschlossenen Flaschen aufbewahren, überhaupt deren Darstellung an Orten unternehmen, wo eine weniger Ammon enthaltende Luft anzunehmen ist. Das Degelatinisiren geschieht durch Zusatz von verdünnter Ferrichloridlösung, jedoch immer nur in einem solchen Umfange, dass eine Chlorreaction mit Silberlösung nicht eintritt. (Pharm. Centralh. **21.** 387).

7. Analytische Chemie.

A. König, Ueber die *Bestimmung kleiner Mengen Phosphorsäure.* Die Methode basirt auf der directen Wägung des durch molybdänsaures Ammoniak erhaltenen gelben Niederschlages in der Einschaltung gewisser Modificationen der gewöhnlich gebräuchlichen Methoden. Bei der Zersetzung des durch Molybdänsäurelösung erhaltenen gelben phosphor-molybdänsauren Ammons im Azotometer und Berechnung der Phosporsäure aus dem entwickelten Stickstoffvolum konnten genügend übereinstimmende Resultate nicht erhalten werden. Wird die Fällung der Phosphorsäure mit weinsäurehaltiger, vorher gekochter Molybdänsäure (nach Lipowitz) bewirkt, so können kleine, bis ca. 5 mg betragende Phosphorsäuremengen durch directe Wägung des über Schwefelsäure getrockneten, gelben Niederschlages mit verhältnissmässig grosser Genauigkeit bestimmt werden. (Tagebl. d. Naturf. z. Danzig. 117. 23. Sept. 1880.)

H. Rocholl, *Trennung der Kieselsäure bei der Analyse von* Kalksteinen, Eisenerzen *und anderen Mineralien.* (Oesterr. Z. **28.** 600—601. 4. Dec. 1880.)

Clemens Zimmermann, Zur *Scheidung der Schwermetalle der Schwefelammoniumgruppe*. Nachtrag zu Seite 40. Der Vf. empfiehlt zur Ausführung der Trennung des Zinks von den übrigen Schwermetallen an Stelle des Rhodanammoniums die freie Rhodanwasserstoffsäure (erhalten durch Fällung von Bleizuckerlösung mit Rhodanammonium und Zersetzung des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff). Die Lösung der Metalle wird mit Natriumcarbonat entweder im Ueberschusse versetzt oder nur annähernd neutralisirt. Im ersteren Falle löst man den entstandenen Niederschlag in Rhodanwasserstoffsäure, im letzteren setzt man der Säure noch etwas Rhodanammoniumlösung zu. Nachdem die Lösung, wenn nöthig, verdünnt ist, leitet man Schwefelwasserstoffgas ein, erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und verfährt, wie früher mitgetheilt. (Lieb. Ann. **204**. 226 bis 227. 28. August 1880.)

Fr. Reichel, *Methode zur qualitativen Trennung von Cobalt und Nickel.* Hat man einen Niederschlag, welcher Cobalt und Nickel enthalten kann, so löst man ihn auf, fällt beide Metalle mit Kalilauge aus und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Nach dem Ablaufen der Flüssigkeit wird er unausgewaschen in ein Probirröhrchen gebracht, ein Stückchen Aetzkali mit möglichst wenig Wasser hinzugefügt und die Kalilösung mit dem in ihr suspendirten Niederschlage zum Kochen erhitzt; das Cobalt löst sich mit blauer Farbe auf, und es lassen sich noch selbst sehr geringe Mengen von einer Färbung erkennen, man filtrirt durch ein Asbestfilter, wäscht mit heisser Kalilauge und zuletzt mit Wasser aus und kann das Cobalt nun durch Aether als Hydroxyd fällen und noch näher bestimmen; die Trennung gelingt auf diese Weise sehr schnell, vorausgesetzt, dass nicht zu viel Cobalt vorhanden war. Jedenfalls ist in wenig Minuten zu constatiren, ob der Niederschlag überhaupt Cobalt enthält oder nicht. (Z. anal. Chem. **19**. 468—69. Anf. Nov. [Juni.] Jena 1880.)

H. N. Morse, Ueber die *Bestimmung des Bariums als Chromat.* Um Barium neben Calcium, Strontium und Magnesium zu bestimmen, empfiehlt Frerichs die Fällung desselben aus essigsaurer Lösung durch zweifach chromsaures Kali, Filtriren und Auswaschen des Niederschlages auf gewogenem Filter mit verdünnter Essigsäure, bis das Filtrat farblos abläuft. Der Verf. hat eine Menge Schüler in seinem Laboratorium diese Methode prüfen lassen und nicht leicht befriedigende Resultate erhalten. Dies veranlasste ihn, eine Reihe Untersuchungen auszuführen, und dadurch ein fast gleiches Resultat zu erhalten.

1. Barium kann bei Gegenwart von Essigsäure durch überschüssiges Kaliumchromat nahezu, wenn nicht ebenso vollständig als durch Schwefelsäure, gefällt werden.

2. Der Niederschlag kann mit reiner verdünnter Essigsäure nicht ausgewaschen werden, ohne sich zu lösen.

3. Wenn man aber eine kleine Menge Kaliumchromat zusetzt, so kann der Niederschlag mit ganz conc. Essigsäure gewaschen werden, ohne sich aufzulösen. Unter Anwendung einer solchen Lösung als Waschwasser ist es sehr wahrscheinlich, dass eine vollständige Trennung des Bariums von den anderen drei Metallen ausführbar ist, es ist möglich, dass auch irgend ein anderes lösliches Chromat Bariumchromate ebenso gut vor dem Gelöstwerden schützt, und nur unter einer solchen Annahme lassen sich die Angaben von Frerichs erklären. Wahrscheinlich hat derselbe mit Auswaschen mittels verdünnter Essigsäure aufgehört, sobald die letzten Spuren von Strontium-, Calcium- oder Magnesiumchromat durch das Filter gegangen waren; anderenfalls hätte nothwendig ein Verlust an Barium eintreten müssen. Die Beobachtung, dass ein farbloses Filtrat durch Auswaschen von Bariumchromat mit verdünnter Essigsäure chromhaltiger werden kann, muss nothwendig auf Irrthum beruhen. (Amer. Chem. J. **2**. 176—81. Juni 1880. Baltimore, Hopkins' Univ.)

T. Morrell, *Bestimmung von Kupfer als Oxyd.* Hat man das Kupfer als Sulfid, so wird es unter Zusatz von Ammoniumnitrat geglüht oder mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure erwärmt und dann 2—3 mal mit Ammoniumcarbonat geglüht. (Journ. Amer. Chem. Soc. **2**. 146.)

Haddoch, *Bestimmung des Kupfers in Kupfererzen und Legirungen.* Die Methode beruht auf der Abscheidung des Kupfers im metallischen Zustande durch den elektrischen Strom. Die Lösung des kupferhaltigen Erzes oder der Legirung in Salpetersäure oder Schwefelsäure wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., verdünnt mit 6 Thln. Wasser, wieder aufgenommen und mit dieser Flüssigkeit ein Becherglas halb gefüllt. Man setzt einige Tropfen Weinsäuresolution hinzu, um bei etwaiger Gegenwart von Blei die Bildung von Superoxyd durch den Strom zu verhüten. Alsdann bringt man in die Flüssigkeit eine Spirale von Platindraht, so dass derselbe die Wände des Glases berührt. Ferner hängt man in die Flüssigkeit ein Platinblech, das breit genug ist, um die Spirale zu berühren, und durch einen Draht mit dem Zinkpole einer schwachen Bunsen'schen Batterie in Verbindung steht, während die Spirale durch

einen Draht mit dem Kupferpole verbunden ist. Sofort nach Schliessung der Batterie schlägt sich das Kupfer auf dem Platinbleche als fester Ueberzug nieder. Nach einigen Stunden ist der Process zu Ende. Man giesst nun Wasser in den Becher bis zum Ueberlaufen und wiederholt dies so lange, bis die ursprüngliche Salzlösung völlig fortgespült ist. Das Platinblech wird vom Drahte abgelöst, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und endlich bei 100° getrocknet und gewogen. Das daran haftende Kupfer wird mit Salpetersäure fortgenommen, durch den Gewichtsverlust des Bleches erfährt man die Menge desselben.

Wenn die Kupfersolution auch Arsenik enthält, so wird dieses schliesslich auf dem Platin mit niedergeschlagen, vielleicht als Legirung mit dem Kupfer. Zur Trennung der beiden Körper löst man in Säuren, übersättigt mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff hinein, wodurch das Kupfer gefällt wird, während das Arsen in Schwefelammon gelöst bleibt. Die das Arsen gelöst enthaltende Flüssigkeit wird mit einer Säure versetzt, das sich niederschlagende Schwefelarsen in Salpetersäure gelöst und mit Magnesiamixtur gefällt. (The Pharm. Journ. and Transact.; Arch. Pharm. [3.] **17.** 214. Sept. 1880.)

Ernest Baudrimont, *Maassanalytische Prüfung des basisch-salpetersauren Wismuth.* Die Zusammensetzung dieses Medicamentes schwankt bedeutend mit der Methode der Darstellung und den dabei angewendeten Vorsichtsmaassregeln. Seiner Formel BiO_3,NO_5,HO zufolge muss es in 100 Thln. 76,47 Wismuthoxyd (Bi = 210), 17,64 Salpetersäure und 5,89 Wasser enthalten. Die käuflichen Sorten des Handels, welche verschiedene Chemiker, sowie auch der Vf., untersucht haben, enthielten constant eine grössere Menge Oxyd und infolge dessen eine kleinere Menge von Säure. Der Verf. giebt ein Verfahren an, durch welches man die Zusammensetzung leicht und rasch bestimmen kann. (Journ. Pharm. Chim. (5.] **2.** 368—73. Nov. 1880.)

A. Wagner, Ueber die *Zuverlässigkeit von Rauchgasanalysen.* (Z. anal. Chem. **19.** 434—42. Anf. Nov. 1880.)

Louis Habel und **Johann Fernholz,** *Neue Methode der quantitativen Analyse der Chloride im Harne, nebst Beiträgen zur Chemie des Quecksilbers.* (PFLÜGER's Arch. **23.** 85—127. Ende Sept. 1880. Bonn.)

E. Pflüger, *Kritische und experimentelle Beiträge zur Titration des Harnstoffes,* eine Antwort an MAX GRUBER und CARL VOIT. (PFLÜGER's Archiv **23.** 127—51. Ende Sept. 1880 Bonn.)

C. Gaenge, *Beiträge zur chemischen und spectroskopischen Prüfung von Rothweinen.* (Arch. Pharm. [3.] **17.** 161—73. 10. Sept. [1. April] 1880. Jena.)

H. Hager, *Prüfung der Chinaalkaloidsalze auf physikalischem u. chemischem Wege.* (Pharm. Centralh. **21.** 411—13.)

Louis Jul. Eisenberg, *Auffindung der Methylamine im käuflichen Trimethylaminchlorhydrate.* (LIEB. Ann. **205.** 139—44; C.-Bl. 1880. 649.)

Cazeneuve und **Cotton,** *Nachweis von Methylalkohol im Weingeiste.* Hierzu kann Kaliumpermanganat dienen, welches bei gewöhnlicher Temperatur den Aethylalkohol langsam, den Methylalkohol aber augenblicklich reducirt. 10 ccm reinen Aethylalkohols wurden bei 20° mit 1 ccm einer einproc. Lösung von Kaliumpermanganat versetzt; es waren 20 Minuten Zeit erforderlich, bis die Flüssigkeit gelb wurde. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **2.** 361—67. Nov. 1880.)

O. Hesse, Ueber die *Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloide.* Erwiderung an KERNER. (Arch. Pharm. [3.] **14.** 268—76. Feuerbach.)

T. T. Morrel, Ueber die *Bestimmung von Alkohol mit Hülfe von Rhodancobalt.* (Journ. Amer. Chem. Soc. **2.** 340.)

Worm Müller und **J. Hagen,** Die *Reduction des Kupferoxydhydrates mittels des Traubenzuckers in neutraler Mischung.* (PFLÜG. Arch. **23.** 221—23. 29. Oct. 1880. Dorpat.)

Worm Müller und **J. Hagen,** Ueber *Vorsichtsmaassregeln bei der Titrirung mittels Knapp'scher Lösung.* Nach den Erfahrungen des Vf. ist es nothwendig, die Knapp'sche zu verdünnen und die Zuckerlösung successive zuzusetzen. Wenn sie unverdünnt angewandt wurde, zeigte 1 ccm immer weniger als 2,5 mg Traubenzucker an, höchstens (wenn die zuckerhaltige Flüssigkeit nämlich sehr langsam zugesetzt wurde) 2,3 mg (Vgl. SOXHLET, Journ. pract. Chem. [N. F.] **21.** 304—305). Wurde sie dagegen verdünnt, z. B. mit dem vierfachen Volum Wasser,* so erhielten die Vff. immer bei der Anwendung 1—0,1 procentiger Zuckerlösungen befriedigende Resultate, aber nur in dem Falle, dass die Zusetzung der Zuckerlösungen allmälig geschah. Eine gewisse Routine ist immerhin nöthig, namentlich gilt es, nicht zu viel auf einmal zuzusetzen. Im entgegengesetzten Falle kann man leicht bedeutend abweichende Resultate erhalten, ja es kann sich sogar unter diesen

* Bei 0,1 procent. Zuckerlösungen ziehen wir vor, die dreifache und bei noch schwächeren Lösungen bisweilen sogar nur die doppelte Menge Wasser zuzufügen.

Umständen ereignen, dass 1 ccm nur 2 mg anzeigt. Mit Hülfe dieser Methode können die Vff. immer günstige Resultate bei der Titrirung des Harnes erzielt, wenn sie sich hierbei der von PILLITZ angegebenen Probe bedienten; andere Endreactionen können dagegen hier leicht abweichende Resultate ergeben. Da es darauf ankommt, versuchsweise vorzugehen, kann der Vortheil des Knapp'schen Verfahrens, dass man bequem (ohne zu filtriren) bei jedem Stadium die Reaction auf gelöstes Quecksilber vornehmen kann, nicht hoch genug angeschlagen werden. Ferner ist es von Wichtigkeit, dass man sich bei der Titrirung ruhig Zeit lassen kann, da das gefällte Quecksilber nur langsam wieder aufgelöst wird, wenn die Flüssigkeiten sehr verdünnt sind. Dasselbe löst sich aber doch nach und nach auf. Vff. heben dies besonders hervor, weil sie früher angegeben hatten, dass es sich nicht wieder auflöse. Die Versuche, auf welche sich der letztere Ausspruch stützte, wurden im Winter und mit sehr verdünnten Harnlösungen ausgeführt, welche nach der Titrirung in der Kälte stehen blieben. Bei einem dieser Versuche war selbst nach Verlauf einiger Tage keine Reaction mittels des Pillitz'schen Verfahrens mit Sicherheit zu constatiren. Durch vielfache Controlversuche, welche in diesem Sommer angestellt wurden, hat sich indessen ergeben, dass das Quecksilber nach und nach aufgelöst wird, so dass man nach Verlauf einiger Stunden wieder eine deutliche Reaction zu erhalten erwarten kann. Die Vff. finden es deshalb nicht nicht rathsam, die Titrirung länger als eine Stunde währen zu lassen; in der Regel ist eine halbe Stunde mehr als genügend. (PFLÜGER's Arch. **23.** 220—21. 29. Oct. 1880.)

G. Fassbender, Die *quantitative Bestimmung der Eiweissstoffe mit Hülfe von Kupferoxydhydrat.* Der Vf. hat die von STUTZER angegebene Methode (Seite 251) geprüft und kann die Brauchbarkeit derselben bestätigen. Besonders interessante Ergebnisse seiner Untersuchung waren die, dass gewisse Substanzen thierischen Ursprungs, wie getrocknetes Blut und der sogenannte Fischguano neben den Eiweissstoffen ebenfalls unveränderliche Stickstoffverbindungen enthalten. Der Vf. theilt im Anschluss hieran ein Verfahren zur Darstellung von Kupferoxydhydrat mit, welches monatelang ganz unverändert bleibt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1821—22. 25/10. Oct. 1880.)

Krocker, *Bestimmung der Alkaloide in den gelben Lupinen.* — Hierfür eignet sich am besten das Ausziehen des zerkleinerten Materials mit salzsäurehaltigem Alkohol (50 ccm HCl auf 1 l Alkohol) im Scheidetrichter. Nach 24 Stunden wird der Auszug abgelassen, der Rückstand von neuem mit Alkohol behandelt und dies so oft wiederholt, bis eine Probe des Ablaufenden mit Phosphormolybdänsäure keine Trübung mehr giebt, was nach 5—7maliger Wiederholung der Operation der Fall ist. Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, nach Ausschütteln des Fettes mit Petroleumäther, mit Natronlauge übersättigt und nun mit Petroleumäther zur Aufnahme der Alkaloide so oft behandelt, bis eine Probe beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Meist haften noch geringe Mengen Fett an und muss deshalb das Ausschütteln mit Petroleumäther erst in saurer, dann in alkalischer Lösung, wie oben beschrieben, gewöhnlich wiederholt werden, zuletzt werden die Alkaloide noch mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben im Wasserbade getrocknet. Trocknen in höherer Temperatur giebt keine guten Resultate. Es fanden sich nach diesem Verfahren in verschiedenen Theilen der Lupinen an Alkaloiden, auf Trockensubstanz berechnet:

	Halbreif geerntet:	Reif geerntet:
Ganze Pflanze	0,215 p. c.	0,225 p. c.
Blätter	0,526 „	
Fruchtschalen	0,422 „	0,165 „
Samen, sofort von den Schalen befreit	1,532 „	1,564 „
Samen, in den Schalen getrocknet . .	1,533 „	1,617 „

Die schädlichen Wirkungen, welche manches Lupinenheu ausübt, können jedoch nicht oder wenigstens nicht allein auf die Alkaloide zurückgeführt werden, sondern werden wahrscheinlich veranlasst durch bestimmte, besondere Pilzformen, die unter gewissen ungünstigen Witterungs- und Ernteverhältnissen auftreten. Versuche hierüber, sowie über die Wirkung der Alkaloide allein, sind im Gange. (Landw. Jahrb. **9.** 27; Pharm. Centralh. **21.** 364—65. 7. October 1880.)

E. Salkowski, Ueber ein Verfahren zur *völligen Abscheidung des Eiweisses ohne Er-* [illegible]. Dies gelingt unter Zusatz von Essigsäure oder Kochsalz. In einen trocknen [illegible] bringt man 20 g gepulvertes Kochsalz und 50 ccm Blut, alsdann 100 ccm einer [illegible] Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 1 Vol. Essigsäure (Acid. acet. dilut. Pharmac. [illegible]) bestehenden Mischung, schüttelt stark und wiederholt durch, lässt 15 bis 20 [illegible] unter zeitweiligem Schütteln stehen und filtrirt durch ein nicht angefeuchtetes [illegible]ter. Das Filtrat ist vollkommen frei von Eiweiss und enthält auch kein Pepton. [illegible]ch Kochsalz bewirkte Niederschlag löst sich in Wasser zum Theil auf, die Lö-

sung gerinnt beim Erhitzen. Dieses Verfahren ist mancher Anwendung, namentlich in der Analyse (Bestimmen der Ammonsalze im Blute) fähig. (Med. C.-Bl. **18.** 689—91. 18. Sept. Berlin.)

Th. Husemann, Die *Ptomaïne und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie.* (Arch. Pharm. [3.] **17.** 327—46; C.-Bl. 1880. 380.)

D. Vitali, *Beobachtungen und Untersuchungen über Blutflecke.* (Gazz. Chim. Ital. **10.** 213—24; Ber. Chem. Ges. **13.** 1887.)

J. Skalweit, Ueber *Petroleum-Untersuchungen.* (Corr.-Bl. d. V. anal. Chem. **2.** 146 bis 148. 1. Nov.)

Kleine Mittheilungen.

Verfahren zum Entfetten der Knochen mittels Petroleumbenzin, von C. Thiel. Es ist hinlänglich bekannt, dass das bis jetzt allgemein übliche Entfetten der Knochen durch Auskochen mit Wasser oder durch Dämpfen bei schwachem Drucke eine wenig befriedigende, ja meist recht geringe Ausbeute liefernde, und noch mit anderen erheblichen Nachtheilen verknüpfte ist. Als daher vor 24 Jahren E. Deiss die Einführung des Schwefelkohlenstoffes in die Technik anstrebte, empfahl er auch denselben, und zwar in erster Linie zum Ausziehen des Knochenfettes, und seit dieser Zeit wurden von verschiedenen Seiten Vorschläge in dieser Richtung gemacht, einige Verfahren und Apparate für diesen Zweck patentirt und namentlich von H. Vohl im J. 1871 auf das Canadol als Ersatzmittel des Schwefelkohlenstoffes aufmerksam gemacht. Trotz der Vortheile, welche dieser sogen. chemische Weg in sichere Aussicht stellte, vermochte er bei der Entfettung der Knochen keinen Eingang zu finden, da bei dem durchschnittlich geringen Fettgehalte der im Handel vorkommenden Sorten eine zu grosse Menge des leichtflüchtigen Lösungsmittels erforderlich war, ausserdem vielfache Versuche zeigten, dass weder bei längerer Einwirkung desselben bei niedriger Temperatur, noch bei dessen Anwendung in Dampfform eine vollständige Abscheidung des Fettes, insbesondere bei dichten, nicht zerkleinerten Knochen zu erreichen war, und schliesslich bei der Destillation der Lösung sich anscheinend kaum zu bewältigende Schwierigkeiten darboten.

Im Jahre 1876 lenkte Br. Terne wieder die Aufmerksamkeit der Techniker dem genannten Verfahren zu, indem er ihm eine grosse Bedeutung für die Leimfabrication zuschrieb und von einem für Nordamerika ertheilten Patente dieser Art Kunde gab. Im J. 1879 theilte er weitere Angaben über dasselbe und seine Vortheile mit, machte auch eine Firma in Philadelphia als Besitzerin des Patentes namhaft, deren Existenz aber, nach hier eingegangenen Erkundigungen, mindestens zweifelhaft erscheinen muss. Unter diesen Verhältnissen schien es zweckmässig, den Interessenten von einem derartigen, thatsächlich ausgeführten Verfahren Kunde zu geben und zu constatiren, dass dasselbe bereits seit Nov. 1878 in der Fabrik von Fr. Seltsam zu Forchheim (Bayern) in regelmässigem Betriebe ist und am 13. April 1880 ein deutsches Patent (Nr. 10196) erhalten hat. Dasselbe beruht auf der Einwirkung gespannter Dämpfe von Petroleumbenzin (Petroleumäther), welche die Knochen, gleichgültig ob unverändert oder in zerkleinertem Zustande, vollständig durchdringen und bei ihrer Verdichtung alles Fett auflösen und fortführen, so weit es der Trockenheitsgrad des Rohmateriales und die mehr oder weniger vorgeschrittene Zersetzung des Fettes zulassen.

Der zu seiner Ausführung dienende Apparat besteht aus einem Extractionsgefässe, mit Mannloch, Vorrichtungen zur directen und indirecten Dampfheizung, Manometer, Siebboden etc. versehen, einer Destillirblase mit Dampfschlange und Dampfblaserohr, einem Kühlapparate mit Vorrichtung zur Scheidung von Wasser und Benzin, einem Vorrathsbehälter für den Petroleumäther, einer Luftdruckpumpe und den entsprechenden Verbindungsröhren mit den erforderlichen Hähnen. Die einzelnen Theile des Apparates sind so mit einander in Verbindung gesetzt, dass das flüchtige Lösungsmittel stets in geschlossenen Röhren oder Apparaten circulirt, nicht mehr als nöthig mit Luft in Berührung kommt und also nur wenig Gelegenheit zum Verdampfen findet; damit sind seine Verluste und Feuergefährlichkeit auf das geringste Maass beschränkt, die letztere um so mehr, als die Beleuchtung der Räume bei Nacht von aussen erfolgt. Nach manchen kostspieligen Versuchen erwies sich von allen Metallen das Eisen als das beste Material für den Apparat, Kupfer wurde zu sehr angegriffen, und selbst das Eisen muss überall, wo es mit dem Fette in Berührung kommt, galvanisirt (verzinkt) sein.

Der Betrieb ist ein sehr einfacher. Nachdem das Extractionsgefäss seine Ladung Knochen erhalten hat, drückt man mittels der Luftpumpe die erforderliche Benzinmenge (durchschnittlich 16,66 p. c. vom Gewichte der Knochen) aus dem Vorrathsbehälter in das erstere und erwärmt mit indirectem Dampfe. Die sich entwickelnden Benzindämpfe treiben die Luft aus den Knochen und dem Extractionsgefässe, gelangen theilweise in den Kühlapparat, wo sie verdichtet und dem

Vorrathsbehälter wieder zugeleitet werden. Nach vollständiger Entfernung der Luft fährt man mit dem Erhitzen fort, schliesst aber das Extractionsgefäss vollständig ab, um einen Druck von mehreren Atmosphären zu erreichen und denselben längere Zeit andauern zu lassen, nämlich so lange, bis die Entfettung vollständig erfolgt ist. Es wird dann die unter dem Siebboden angesammelte Lösung des Fettes in die etwas tiefer stehende Destillirblase abgedrückt und hier das Benzin abdestillirt, wobei die höchst lästige Schaumbildung durch einen schwachen Dampfstrahl unschädlich gemacht und eine vollständige Scheidung von Fett und Benzin erzielt wird. Die Benzindämpfe werden im Kühlapparate verdichtet, das mit übergegangene Wasser in einem besonderen Gefässe von dem Benzin geschieden und das letztere dem Vorrathsbehälter zugeleitet. Auch die Knochen werden durch directen Dampf von dem letzten Reste Benzin befreit, wobei dessen Dämpfe den oben beschriebenen Weg nehmen. Das in der Destillirblase verbliebene Fett wird daraus abgelassen und ist ohne jede weitere Manipulation für den Handel geeignet.

Sicherlich verdient das beschriebene Verfahren wegen seiner mannigfachen Vortheile alle Beachtung, insbesondere im Hinblick auf die heutige wenig erfreuliche Lage der Knochenindustrie im deutschen Reiche. Vor allem liefert es eine erheblich höhere Fettausbeute als das Auskochen. Bei den grossen Schwankungen des chemischen Bestandes der Knochen, bei dem Mangel irgend einer Controle des Fettgehaltes derselben erscheint es kaum möglich, richtigere, allseitig befriedigende Angaben in Bezug auf den letzteren und auf die Ausbeute bei dem älteren und dem vorliegenden Verfahren zu machen. In der erwähnten Fabrik wurden bei dem Entfetten mit Benzin aus 10000 Ctr. Knochen 748 Ctr. reines verkäufliches Fett, also 7,48 p. c., erhalten; ebenso lieferten bei verschiedenen Operationen bereits entfettete Knochen durchschnittlich 5 p. c. Fett. Vergleicht man nun diese Ausbeute mit derjenigen des Auskochens, welche man wohl durchschnittlich zu 2—5 p. c. annehmen kann, so wird man wohl bei dem Benzinverfahren die Mehr-Ausbeute auf 4—5 p. c. im Minimum veranschlagen dürfen.

Ferner wird bei demselben der Verlust an Knochensubstanz vollständig vermieden, welcher bei dem Auskochen wohl im Durchschnitte zu 3 p. c. anzunehmen ist, auch liefern die mit Benzin entfetteten Knochen bei ihrer Zerkleinerung eine erheblich grössere Menge, durchschnittlich 10 p. c., Schrot und entsprechend weniger Mehl, was ebenfalls einen nicht unbedeutenden Mehrgewinn darstellt, indem das Knochenschrot pro Centner stets 2 Mark höher bezahlt wird, als das Mehl. Auch enthält die aus den entfetteten Knochen stammende Knochenkohle etwas mehr (ca. 1 p. c.) Kohlenstoff als die meisten anderen Knochenkohlesorten. Ausserdem ist das Verfahren auch in hygieinischer Beziehung unbedingt dem Auskochen vorzuziehen, indem es überhaupt ein sehr reinliches genannt werden kann und namentlich die Fabriken aller Unannehmlichkeiten enthebt, welche durch die zur Fäulniss so sehr geneigten Abfallwässer des Kochverfahrens so oft veranlasst werden. Seine Anlagekosten berechnen sich, abgesehen vom Grunderwerb und Gebäuden, auf beiläufig 8000 Mark bei einer täglichen Verarbeitung von 150 Centnern Knochen; auch die Betriebskosten können kaum höher sein, als bei dem Auskochen, da namentlich der Benzinverlust, wie bereits angedeutet, sehr gering ist und sich bei einem Preise von 30,5 Mk. (100 k Benzin einschliesslich Ballon ab Bremen) auf durchschnittlich 6 Pf. pro Centn. verarbeiteter Knochen beläuft.

Zum Schlusse kann diesen Mittheilungen und Angaben des Patentinhabers, Fr. Seltsam zu Forchheim (Bayern) der Vf. auf Grund eigener Anschauung und gestützt auf das Urtheil eines tüchtigen Seifenfabrikanten von Darmstadt noch einiges über die gute Qualität des bei dem Verfahren erhaltenen Knochenfettes beifügen. Die übersendeten Proben besassen freilich eine braungelbe, nicht weisse Farbe, stammten aber von älteren, gelagerten Knochen, erwiesen sich als recht rein, preiswürdig und von fester Consistenz, und liessen einen kaum bemerkbaren Benzingeruch wahrnehmen. Bei der Verseifung wird derselbe aber ebenso sicher verschwinden, als derjenige des mit Petroleum denaturirten Kochsalzes, welches jetzt, wenigstens in hiesiger Gegend, zum Aussalzen der Seife ohne irgend einen Nachtheil verwendet wird. (Chem.-Ztg. 1880. **369**; Pol. Notizbl. **35**. 241—45. Mitte Aug.)

Darstellung gereinigter Oelsäure. Zur Darstellung gereinigter Oelsäure, die in den Vereinigten Staaten vielfach als Arzneimittel Verwendung findet, empfiehlt Vf. folgende Vorschrift: 60 Thle. Oelseife werden in dem Vierfachen siedenden Wassers gelöst, mit 10 Thln. Schwefelsäure zersetzt und gekocht, bis die Scheidung der Oelsäure vollständig ist; die abgegossene Oelsäure wird mit 60 Thln. heissen Wassers gewaschen, nach Trennung von demselben werden 4 Thle. Bleioxyd darin gelöst und zu der noch heissen Flüssigkeit 60 Thle. bis auf 65° erwärmten Alkohols von 0,820 spec. Gew. zugefügt. Nach 24stündigem Absitzen filtrirt man, presst den Rückstand gut aus, fügt 1 Thl. Salzsäure zu, schüttelt tüchtig durch, wäscht die Oelsäure wiederholt mit Wasser und filtrirt schliesslich. Die Ausbeute beträgt ca. 30 Thle. gereinigter Oelsäure, die von hellgelber Farbe ist und nur einen schwachen Geruch nach Olivenöl hat; das spec. Gew. ist 0,897. Das Wesentliche in vorstehender Vorschrift ist, dass Saunders Alkohol von 0,820 spec. Gew. statt Aether zur Trennung des ölsäuren Bleies von den Bleisalzen der festen fetten

Säuren verwendet. Benzin ist dazu nicht zu gebrauchen, da es margarinsaures Blei in nicht unbeträchtlicher Menge löst. (Chem. Ztg.; Pharm. Centralh. **21.** 300).

Zusammensetzung einiger Kitte. 1. *Brennkitt* um schadhafte Stellen an Gussstücken auszufüllen: Ein Theil schwarzes Pech, ein Theil Harz werden in einem Tiegel geschmolzen und soviel feine Eisenfeilspäne zugerührt, bis die Masse steif wird, worauf man sie erkalten lässt. Beim Gebrauch macht man die schadhafte Stelle warm, legt Stücke Kitt darauf und brennt mit einem rothwarmen Eisen durch Auflegen desselben und Streichen die Stelle zu. 2. *Rostkitt.* 100 Thle. rostfreie gusseiserne Bohr- und Drehspäne werden mit ca. 1 Thl. grob pulverisirtem Salmiak trocken gut gemengt und mit Urin oder Salzwasser angefeuchtet, wobei die Masse sogleich warm werden muss; falls diese Erwärmung, die von der Güte des Salmiaks abhängt, nicht eintreten sollte, setzt man mehr Salmiak zu. Alsdann wird die Masse in die Fugen eingestemmt. Man darf nicht mehr anfeuchten, als man in einer Stunde verstemmen kann. Der Salmiak muss gut verschlossen und trocken aufbewahrt werden. (Ind.-Bl. **17.** 320. 2. Sept. 1880.)

Darstellung von Cognac. Die Procedur ist im Districte von Cognac überall die folgende: Der Wein, der destillirt werden soll, wird in ein steinernes Gefäss gebracht und von dort mittels einer Pumpe in einen Broncekessel, den „Chauffe-vin" gepumpt, von wo er in eine Destillirblase abfliessen kann. Im „Chauffe-vin" und in der Retorte wird der Wein durch ein ausgiebiges Kohlenfeuer erhitzt, anfangs stark, dann abnehmend immer schwächer und schwächer. Nach einiger Zeit beginnt aus der Mündung der Kühlröhre ein weisser, für gewöhnlich durchsichtiger Liqueur zu fliessen, der die „Broullis" genannt wird. Die „Broullis" muss der Quantität nach etwa ein Achtel des Weines betragen, der aus der Steinkufe in den „Chauffe-vin" und von dort in die Retorte gekommen ist. Was dann noch in der Retorte zurückbleibt, eine braune, wenig alkoholhaltige Flüssigkeit, lässt man abfliessen und schüttet sie weg. Hierauf wird frischer Wein in den „Chauffe-vin" geleitet, und der Destillationsprocess beginnt von neuem. Das wird Tag und Nacht fortgesetzt, bis aller Wein in Branntwein umgewandelt ist. Wenn der Destillationsprocess zu Ende ist, erfolgt die „Rectification" und dann — der Verkauf an die Händler, an die „Engländer" in Cognac. Letzteres hat auch ganz das Aussehen einer englischen Stadt, in gewissen Vierteln sieht man ebenso viele englische als französische Schilder und Tafeln an den Läden. Die Hauptfirmen des Ortes sind englische, und sie verwenden zur Hälfte englisches Personal. Von Cognac wird der „Brandy" (denn sobald der edle Tropfen in englisches Eigenthum übergegangen ist, wird er so genannt) auf kleinen, flachgehenden Lichterschiffen die Charente hinabbefördert bis Rochefort. Dort wird er umgeladen und geht in Segelschiffen nach England, in der Regel nach Southampton, Plymouth, Devonport; den Export an Cognac aus Frankreich nach England schätzte man in früheren Jahren auf etwa 60 Millionen Francs pro Jahr — eine Ziffer, die im Nationalvermögen Frankreichs gewiss keine unbedeutende Rolle spielt. (Weinlaube 1880, 512; Ind.-Bl. **17.** 443. 28. Nov. 1880.)

Schwedische Kohlenproduction. Die einzigen Steinkohlenflötze, welche Schweden besitzt, liegen im südlichen Theile des Landes, in Skane oder Schoonen. Dort werden jetzt nach einem im Technologischen Vereine in Stockholm gehaltenen Vortrage täglich 2500 t Kohlen gebrochen. Von der Ausbeute sind 40—60 p. c. Primasteinkohlen, 20—30 p. c. Secundaqualität und der Rest Gries- und Schieferkohle. Die Primaqualität steht den besten Newcastle-Kohlen nicht nach. Dieselben geben 4—7 p. c. Asche und erzielen oft einen höheren Preis als die englischen Kohlen. Die Secundakohlen mit 10—17 p. c. Aschengehalt haben drei Viertel des Brennwerthes der Primakohlen, jedoch nur einen zwei Drittel so grossen Handelswerth. Die Gries- und schiefrigen Kohlen geben 30—35 p. c. Asche, haben nur den halben Brennwerth der Primakohlen, stehen jedoch im Preise nur ein Drittel so hoch. Die Aschenrückstände bilden eine poröse Schicht und erschweren nicht, wie die feste Schlacke der englischen Kohlen, die Luftcirculation und die Reinigung des Rostes. Doch verursachen die in den schwedischen Kohlen enthaltenen dünneren Lamellen von Kaolin ein leichtes Zerfallen der Kohlen, wenn dieselben trocken und warm liegen. Dieselben halten sich besser, wenn sie beständig in etwas feuchtem Zustande verbleiben. Etliche 1876 auf den schwedischen Staatsbahnen angestellte Versuche ergaben das Resultat, dass 468 kg schwedische Kohlen 446 kg englischen Kohlen entsprechen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die schwedischen Kohlen in den für englische Kohlen eingerichteten Locomotiven benutzt wurden. Trotz dem für die schwedischen Kohlen günstigen Resultate werden bis heute auf den schwedischen Staatsbahnen nur englische Kohlen verwandt. Ebenso wenig hat der Staat die einheimische Kohlenindustrie durch billige Frachtsätze gefördert. Im Gegentheil werden die englischen Kohlen von Gothenburg oder Stockholm für denselben Satz 182 km weit transportirt, für welchen die schwedischen Kohlen von einer Station in Schoonen nur 96 km weit befördert werden können. Auch der in Schweden vielfach gewonnene Torf wird bisher als Brennmaterial auf schwedischen Locomotiven nicht benutzt. (*Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing.;* Oesterr. Ztg. **28.** 496—97. 2. Oct. 1880.)

Behandlung der Melasseschlempe nach Vincent'schem Verfahren. An Stelle des früher gebräuchlichen Calcinirens in offenen Oefen benutzt VINCENT eine geschlossene Retorte, wodurch er die gasförmigen Producte, die bisher entweder verbrannt oder durch den Schornstein fortgeführt wurden, sammeln und condensiren kann. Der auf diese Weise gewonnene Salzrückstand lässt sich auch besser auslaugen, als es bisher möglich war. Die gasförmigen Producte werden durch Kühlapparate geleitet, in welchen sich die flüssigen und festen verdichten, während die noch gasförmig verbleibenden unter den Rost des die Retorte erhitzenden Feuers geleitet und dort ebenfalls als Heizmaterial verbrannt werden. Das wässerige Destillationsproduct enthält neben Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak noch Cyanammonium, Holzgeist und salzsaures Trimethylamin. Aus letzterem wird nun in ganz erheblichen Mengen ein Product von vielfacher Verwendbarkeit gewonnen, das Chlormethyl. Das salzsaure Trimethylamin zersetzt sich nämlich beim Erhitzen, nach VINCENT'S Untersuchungen, in Ammoniak und Chlormethyl. Durch Druck und Temperaturerniedrigung kann das ursprünglich gasförmige Chlormethyl zu einer Flüssigkeit verdichtet werden. In dieser durch Druck verflüssigten Form wird es zur Erzeugung von Kälte benutzt, durch das Verdunsten dieses Körpers wird Quecksilber mit Leichtigkeit zum Gefrieren gebracht. Eine bedeutendere Verwendung findet das Chlormethyl jedoch bei der Farbenfabrication, es ersetzt hier mit Vortheil die bisher gebrauchten Brom-, Jod- oder Nitroverbindungen des Methyls. Bei der Darstellung des Chlormethyls selbst verfährt man nach VINCENT in der Weise, dass die unkrystallisirbaren Mutterlaugen, welche das schwefelsaure Ammoniak geliefert haben, mit Kalkmilch versetzt, erhitzt werden. Die gasförmigen Producte werden in Salzsäure aufgefangen. Die das salzsaure Methylamin enthaltende Flüssigkeit wird in geschlossenen Kesseln erhitzt, bei 260° entwickeln sich gasförmiges Chlormethyl und freies Trimethylamin, die wiederum in Salzsäure geleitet werden. Das aus dieser entweichende Chlormethyl wird mit Wasser und einer alkalischen Lösung gewaschen, dann getrocknet und mit Hülfe einer Saug- und Druckpumpe in starkwandige, mit besonderen Ausflusshähnen versehene Metallgefässe gepumpt und durch Druck condensirt. In neuerer Zeit ist das Chlormethyl auch zum Ausziehen von ätherischen Oelen benutzt worden. Es können mit seiner Hülfe selbst solche Oele in vorzüglicher Beschaffenheit und mit Leichtigkeit erhalten werden, die wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit mit Hülfe von Wasserdampf nicht destillirt werden konnten. MASSIGNON hat zu Cannes eine Fabrik hierfür eingerichtet, in welcher täglich mittels Chlormethyl 1000 kg Blumen ausgezogen werden können. (Ind.-Bl. **17.** 393—94. Ende Oct. 1880.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

No. 2. **Chemisches Central-Blatt.** 12. Jan. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Otto Pettersson, *Lothar Meyer und die neueste Entdeckung in der Physik.* Bemerkung zu dem Aufsatze von LOTHAR MEYER: „Ueber Verdampfung ohne Schmelzung" (**80.** 785.) (Ber. Chem. Ges. **13.** 2141—44. 13. Dec. [5. Oct.] 1880. Upsala.)

D. Mendelejeff, *Destillation von Flüssigkeitsgemengen.* Das Verfahren basirt darauf, dass sich die zu destillirende Flüssigkeit ununterbrochen in ein kleines Gefäss ergiesst (oder mittels eines Pulverisators eingespritzt wird), das in einer Wanne von gleichmässiger Temperatur ruht, und von hier das Phlegma ununterbrochen abgezogen wird. Dabei bleibt im Gegensatze zur gewöhnlichen fractionirten Destillation die Temperatur, die Zusammensetzung der Flüssigkeit und der Dämpfe während der ganzen Destillationsdauer die gleiche und ist damit ununterbrochene Destillation ermöglicht. Die schönen Resultate der ersten Versuche veranlassten den Vf., das Verfahren weiter zu prüfen und ev. für Naphtadestillationen in Anwendung zu bringen. (Vorläufige Mitth.) (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 309. Sept. 1880.)

N. Slugunoff, Ueber die *die Elektrolyse begleitenden Lichteffecte.* (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 193—204. Oct. [Aug.] 1880. St. Petersburg.)

J. Repieff, Ein *neues Galvanometer.* (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 182—89. October [23. Juli.] 1880.)

G. Lagermark, *Automatisches Wasserbad.* (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 364—66. Oct. [25. April] 1880. Charkow.)

2. Allgemeine Chemie.

M. Goldstein, Das *Gesetz Avogadro's.* Zum Beweise der neuerdings vielfach in Frage gestellten Richtigkeit des Avogadro'schen Gesetzes bringt Vf. folgende Entwickelung bei: Die Erfahrung hat gelehrt, dass sich die Ausströmungsgeschwindigkeiten der Gase für gleiche Temperaturen und gleichen Druck umgekehrt wie die Quadratwurzeln ihrer Dichten verhalten, d. h.:

$$e : e' = \sqrt{D'} : \sqrt{D} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

wo e und e' die Ausströmungsgeschwindigkeiten, und D und D' die Dichten der Gase bedeuten.

Vom Gesichtspunkte der kinetischen Theorie der Gase aus betrachtet, erscheint es nicht schwierig, nachzuweisen, dass die Ausströmungsgeschwindigkeiten der Gase proportional sein müssen der mittleren Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Gastheilchen, wie dies O. E. MEYER (Die kinetische Theorie der Gase, S. 49—50) gezeigt hat. Denken wir uns, dass zwei Gase aus einer ausserordentlich kleinen Oeffnung ausströmen, so erscheint es begreiflich, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase aus dieser

Oeffnung desto grösser sein wird, je grösser die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung jedes Gastheilchens ist, so dass für die Gleichung (I) die nachfolgende Gleichung gesetzt werden kann:

$$v : v' = \sqrt{D'} : \sqrt{D} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

wo v und v' die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung des Gastheilchens bedeuten.

Wurden unsere Gase in gleichen Raumtheilen genommen, so können ihre Dichten durch die Gewichte substituirt werden, d. h.:

$$v : v' = \sqrt{P'} : \sqrt{P} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

wo P und P' die Gewichte gleicher Raumtheile der gegebenen Gase ausdrücken; angenommen, ein Raumtheil des einen Gases enthalte n, der gleiche Raumtheil des zweiten Gases n' Gastheilchen, deren jedes das Gewicht p und p' besitzt, so ergiebt sich:

$$P = np \quad \text{und} \quad P' = n'p'.$$

Diese Grössen in die Gleichung (III) eingestellt, ergiebt sich:

$$v : v' = \sqrt{n'p'} : \sqrt{np} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

Es bleibt somit noch zu beweisen, dass $n' = n$.

Wenn wir zwei Gase von gleicher Temperatur und gleichem Drucke haben, so wird sich beim Zusammenwirken derselben weder Temperatur noch Druck ändern, folglich wird die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung ihrer Theilchen gleich sein; denn, wenn sie ungleich wäre, könnte Temperatur und Druck des Gemenges nicht unverändert bleiben. Da nun die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Gastheilchens gleich ist dem halben Producte aus der Masse und dem Quadrate ihrer mittleren Geschwindigkeit, so können wir für unseren Fall setzen:

$$\tfrac{1}{2}\, mv^2 = \tfrac{1}{2}\, m_1 v_1^2 \ \text{oder}\ mv^2 = m_1\, v_1^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

wo m und m_1 die Masse der Theilchen beider Gase, und v und v_1 die mittlere fortschreitende Bewegung derselben ausdrücken.

Die Gleichung $mv^2 = m_1\, v_1^2$ kann in die Proportion

$$v^2 : v_1^2 = m_1 : m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VI)$$

verwandelt werden, wo m und m_1 als die Masse zweier Theilchen ausdrückend, substituirt werden können durch p und p_1, die Gewichte derselben, wodurch sich Gleichung (VI) verwandelt in:

$$v^2 : v_1^2 = p' : p \ \text{oder}\ v : v_1 = \sqrt{p'} : \sqrt{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VII)$$

In der Gleichung (II) hatten wir:

$$v : v_1 = \sqrt{D'} : \sqrt{D},$$

dies giebt mit der Gleichung (VII):

$$\sqrt{p'} : \sqrt{p} = \sqrt{D'} : \sqrt{D}$$

oder

$$p' : p = D' : D;$$

d. h.: das Gewicht der Theilchen verhält sich wie die Gasdichte unter gleichen Bedingungen von Temperatur und Druck.

Aus Gleichung (VII) und (IV) folgt ferner:

$$\sqrt{p'} : \sqrt{p} = \sqrt{n'p'} : \sqrt{np} \quad \text{oder}$$

$$\frac{p'}{p} = \frac{n'p'}{np}, \quad (VIII)$$

daraus folgt:

$$\frac{n'}{n} = 1 \ \text{und}\ n' = n,$$

d. h. gleiche Gasvolume enthalten unter den gleichen Bedingungen von Temperatur und Druck eine gleiche Anzahl von Gastheilchen. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 404—7. Nov. 1880.)

Lothar Meyer, *Zur Geschichte der periodischen Atomistik.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 2043—44. 22. Nov. [31. Oct.] 1880. Tübingen.)

Berthelot, Ueber die *freiwillige Oxydation des Quecksilbers und der Metalle.* Es ist eine, unter den Chemikern und Physikern allgemein verbreitete Annahme, dass das

Quecksilber den Sauerstoff der Luft löst und sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam oxydirt; man citirt zur Stütze dieser Ansicht einen Versuch von Boerhaave, einen Versuch über die Extinction des Quecksilbers in einer an einem Mühlrade befestigten Flasche. Auch die Entstehung einer dünnen Haut an der Oberfläche des Quecksilbers wird auf dieselbe Ursache zurückgeführt. Gleichwohl haben diese Thatsachen anderen Physikern nicht genügt, welche vielmehr die Bildung der Haut auf die Beimengung fremder, leicht oxydirbarer Metalle zurückführten; die Gegenwart von Quecksilberoxyd selbst ist unter solchen Umständen niemals nachgewiesen worden. Da der Vf. durch Versuche anderer Art auf diese Frage geführt wurde, so hat er die Bedingungen festzustellen versucht, unter welchen sich das Quecksilber oxydirt, sei es in reinem Zustande, sei es bei Gegenwart von Säuren und Alkalimetallen. Vollkommen reines und trockenes Quecksilber wurde in einen rechteckigen Porcellannapf gebracht, so dass es eine freie Oberfläche von von 500 qcm hatte, der Napf wurde mit einem Blatt Papier bedeckt, um das Quecksilber vor Staub zu schützen, und dann in ein Zimmer gesetzt, welches frei von Laboratoriumdämpfen war. Nach 24 Stunden, bei einer Temperatur von 10°, war das Metall vollkommen unverändert, und ein Glasstab, mit dem man es umrührte, blieb vollkommen rein. Nach 48 Stunden jedoch bedeckte sich letzterer mit einem dünnen Häutchen, und von diesem Momente an nahm die Hautbildung continuirlich zu. Zu gleicher Zeit bildete sich an den Wänden des Napfes in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ein schwärzlicher Rand. Die mit dem Glasstab abgezogene Haut wurde in ein kleines Glas gebracht, und dieses Manöver öfters wiederholt. Das schwärzliche Pulver wurde dann in dem Glase mit zwei Tropfen reiner concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, mehrmals geschüttelt und mit 1 ccm destillirtem Wasser versetzt. Das Wasser wurde infolge des sich bildenden weissen Quecksilberchlorürs milchig trübe; durch Zusatz von Ammoniak erhielt man den für das Quecksilberchlorür characteristischen schwarzen Niederschlag, welcher durch Salzsäure wieder entfärbt und dann durch Zusatz von einem Tropfen Schwefelwasserstoffwasser in schwärzliches Schwefelquecksilber verwandelt wurde. Diese drei Reactionen genügen jedenfalls, um die Gegenwart von Quecksilberoxydul in der an der Oberfläche gebildeten Haut darzuthun. Die Menge ist übrigens sehr gering. Der Vf. schätzt, dass sie auf einer Oberfläche von 1 qm kaum 1—2 mg beträgt, doch ist diese Menge immerhin genügend, um bei dem Abziehen der Haut mehrere Gramm Quecksilber einzuhüllen. Dieser Versuch kann beliebig oft wiederholt werden, da sich diese Häutchen fast jeden Tag an der Luft erneuern. Da dieser Versuch an freier Luft, d. h. in Gegenwart eines unbegrenzten Luftvolumens ausgeführt wurde, so kann man sich fragen, ob die Oxydation des Quecksilbers nicht vielleicht durch irgend eine fremde Substanz, die in dem grossen Luftvolumen enthalten sein kann, bewirkt worden sei? Die Antwort auf diesen Einwand ist leicht, denn die langsame Oxydation des Quecksilbers erfolgt auch in verschlossenen Flaschen, in denen man es längere Zeit stehen lässt. Der Vf. besitzt 2 Proben von Quecksilber, welche zu einem bestimmten Zwecke sorgfältig gereinigt wurden und seit mehreren Jahren in Flaschen aufbewahrt werden, welche nur etwa $^1/_5$ des Quecksilbervolumens an Luft einschliessen; trotzdem hat sich in beiden das Quecksilber mit einem Häutchen bedeckt. Die hierdurch bewiesene Oxydationsfähigkeit des Quecksilbers stimmt auch mit den thermischen Thatsachen überein: bei der Oxydation des Eisens entwickeln sich für ein Aequivalent gebundenen Sauerstoffes: +31,9 cal; in gleicher Weise für Zinn: +34,9 cal; Cadmium: +33,2 cal; Zink: +41,8 cal; Blei: +26,7 cal; Kupfer: +21,0 cal (Oxydul) Quecksilber endlich: +21,1 cal (Oxydul). Obwohl es nun durchaus nicht nothwendig ist, dass eine exothermische Reaction sich allemal mit Nothwendigkeit vollziehe, so zeigen doch diese Zahlen mit Evidenz die Möglichkeit der freiwilligen Oxydation der Metalle; in der That bedecken sich alle diese genannten Metalle mit einer Haut. Dagegen ist bei denjenigen Metallen, deren Verbrennungswärme sehr gering ist, wie z. B. beim Silber, eine freiwillige Oxydation an der Luft nicht wahrnehmbar, da dieses Metall bei der Oxydation nur 3,5 cal entwickelt, d. h. eine Wärmemenge, welche sich nicht sehr von derjenigen entfernt, die bei dem Uebergange des Sauerstoffes aus dem gasförmigen Zustande in den festen frei wird. Dieses Verhalten hat manche Analogie: man findet häufig bei der Vergleichung einer Reihe analoger Körper, welche derselben Reaction unterworfen werden, dass die Reaction erst bei demjenigen Körper beginnt, welcher eine gewisse grössere Wärmemenge dabei entwickelt, gleich als gälte es, einen Widerstand zu überwinden, oder eine präliminare Arbeit zu leisten, ehe die Reaction eintritt. Zieht man nun aber die Mitwirkung eines anderen Körpers herbei, welcher fähig ist, sich mit den gebildeten Metalloxyden unter Wärmeentwickelung zu verbinden, so erfolgt die Oxydation der Metalle weit rascher, ja in der Regel unmittelbar. Diese Erscheinungen, welche man früher der sog. prädisponirenden Wahlverwandtschaft zuschrieb, lassen sich sehr gut durch die Principien der Thermochemie erklären. Bringt man Quecksilber in einen Ballon, welcher mit Salzsäuregas und etwas Luft gefüllt ist, so findet man die Wand des Ballons nach Verlauf einiger

Monate mit einem weissen Ueberzuge von Quecksilberchlorür ausgekleidet. Reines Chlorwasserstoffgas dagegen, ohne Luft, wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Quecksilber ein, und selbst bei Rothglühhitze nur in sehr unvollkommener Weise. Die Intervention des Sauerstoffes ist es also, welche die Bildung von Quecksilberchlorür und Wasser bewrkt:

Hg_2 + HCl-Gas + O = Hg_2Cl + HO flüssig, entwickelt . . . . . +53,4 cal,

eine Reaction, die viel energischer ist, als die des freien Sauerstoffes auf das Quecksilber, weil hier diejenige Wärme mitwirkt, welche durch Wechselwirkung des Quecksilberoxyduls und der Salzsäure frei wird. Concentrirte, wässerige Chlorwasserstoffsäure greift das Quecksilber bei Gegenwart von Luft ebenfalls an. Zwar ist die Wirkung im Anfange, d. h. in wenigen Minuten, noch nicht wahrnehmbar, aber nach einigen Stunden lässt sich eine gewisse Menge Quecksilberchlorür nachweisen, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoff versetzt.

Silber verhält sich ganz ähnlich; zwar wird es von freiem Sauerstoffe nicht angegriffen, allein wenn man es mit gasförmiger oder concentrirter wässeriger Salzsäure und Luft zusammenbringt, so bildet sich in kurzer Zeit eine deutlich wahrnehmbare Menge von Chlorsilber. Durch directe Oxydation des Silbers würden nur +3,5 cal entwickelt werden; bei der Chlorürung unter Mitwirkung der Luft aber:

Ag + HCl-Gas + O = AgCl + HO flüssig . . . . +41,7 cal.

Essigsäure scheint in ähnlicher Weise zu wirken. Bekannt ist ferner, dass silberne Geräthschaften, mit Kochsalz und Luft in Berührung, sich mit einem Ueberzuge von Chlorsilber bedecken, wobei Natron entsteht; in der That ist die hierbei frei werdende Wärme beträchtlich grösser, als die Verbrennungswärme des Silbers:

Ag + NaCl gelöst + O = NaO verdünnt + AgCl entwickelt . . +10,6 cal.

Kupfer und Salzsäure, bei Berührung mit Luft, wirken ebenfalls sehr rasch auf einander ein, indem die Flüssigkeit bald grünlichblau wird:

Cu + HCl gelöst + O = CuCl verdünnt + HO entwickelt . . +26,5 cal.

Die Darstellung des Bleiweiss und des Grünspans aus Blei, resp. aus metallischem Kupfer unter Mitwirkung von Luft und Säuren gehört gleichfalls hierher. Zwischen reinem Quecksilber und Schwefelwasserstoff findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt; wenn aber Luft hinzutritt, so bildet sich rasch Schwefelquecksilber. Hier ist es der Schwefelwasserstoff, welcher zuerst durch den Sauerstoff unter Abscheidung von Schwefel angegriffen wird, welcher letzterer dann sogleich auf das Metall wirkt. (C. r. **91.** 871 bis 876. [29.*] Nov. 1880.)

3. Anorganische Chemie.

E. A. Amagat, Ueber die *Zusammendrückbarkeit des Sauerstoffes und die Einwirkung dieses Gases auf Quecksilber.* Man nimmt allgemein an, dass es unmöglich ist, genaue Versuche über die Zusammendrückung und die Ausdehnung des Sauerstoffgases zu machen, da dieses Gas nach Regnault durch Quecksilber in grosser Menge absorbirt werde. Als der Vf. seine Versuche über die Zusammendrückung des Sauerstoffes durch hohe Drucke und bei gewöhnlicher Temperatur ausführte, erhielt er gleichwohl ganz gut übereinstimmende Resultate; er war nicht wenig überrascht, von einer Absorption durch Quecksilber gar nichts wahrzunehmen und eine Reihe von Säuren zu erhalten wie bei anderen Gasen. Dies führte zu neuen Versuchen, um festzustellen, unter welchen Bedingungen Compressionsversuche mit Sauerstoff gute Resultate geben. Die Versuche wurden bis 100° ausgeführt. Zuerst wurde constatirt, dass bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff und Stickstoff sich über Quecksilber ganz gleich verhielten, und zwar nicht nur während der zur Ausführung nöthigen Zeit, sondern beliebig viele Tage lang, dass somit eine Absorption von Sauerstoff nicht stattfinden kann; die Manometerangaben für beide Gase waren stets beide ganz gleich. Die Versuche wurden hierauf bei 50° und 100° wiederholt und ergaben die gleiche Regelmässigkeit. Vf. will nun nicht behaupten, dass bei diesen Temperaturen die Einwirkung des Sauerstoffes auf das Quecksilber absolut gleich 0° ist, denn ein wenig hatte sich die Glaswand des Manometers allerdings mit leichtem Staube überzogen, allein selbst als man den Apparat zwei Stunden lang bei 100° ruhig stehen liess, konnte doch keine Aenderung des Volums beobachtet werden, und nachdem er wieder zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt war, fand sich das ursprüngliche Volum unverändert wieder. Der Vf. ist nicht im Stande, die Ursache anzugeben, welche die abweichenden Resultate Regnault's wohl veranlasst haben mag, allein das steht fest, dass reines und trockenes Sauerstoffgas und reines und trockenes Quecksilber

bei verschiedenem Drucke beliebig lange zusammenbleiben können, ohne eine wahrnehmbare Wirkung aufeinander auszuüben. Die Versuche wurden zwischen 110 und 420 Atmosphären ausgeführt. (C. r. **91.** 812—14. [15.] Nov. 1880.)

P. Hautefeuille und **J. Chappuis,** Ueber die *Verdichtung des Ozons bei Gegenwart von Kohlensäure und über seine Farbe in flüssigem Zustande.* Die Vff. haben gezeigt, dass durch eine rasche Ausdehnung von ozonisirtem Sauerstoff ein dichter Nebel entsteht, den man als sicheres Zeichen für die Verdichtung des Ozons ansehen kann. Sie haben die Versuche fortgesetzt und das Gas auf 200 Atm. in der Capillarröhre comprimirt, während diese auf —23° abgekühlt wurde; es färbte sich dabei mehr und mehr dunkelblau, gab aber keine Flüssigkeit, welche sich von dem Gase durch einen Meniscus abgeschieden hätte. Kühlt man dann das obere Ende der Capillarröhre durch flüssiges Stickoxyd ab, so gewinnt die Färbung beträchtlich an Dunkelheit (—88°), das Gas ist nunmehr durch eine Säule von gefrorenem Quecksilber abgeschlossen, deren Oberfläche vollkommen blank ist. Unter diesen Bedingungen lässt sich keine Flüssigkeit in der Capillarröhre beobachten. Der Versuch zeigt hiernach, dass das gasförmige Ozon in sehr stark zusammengepresstem Zustande blau ist, doch lässt sich daraus noch nicht schliessen, dass auch das flüssige Ozon blau sein würde. Bei einem anderen Versuche wurde ein Gemenge von Kohlensäure und ozonisirtem Sauerstoff in der Capillarröhre bei —23° comprimirt; unter langsam fortschreitender Verdichtung bildete sich eine Flüssigkeit in der Röhre, die von dem Gase sehr scharf durch einen Meniscus abgeschieden war. Dieselbe war nicht farblos, wie condensirte Kohlensäure, sondern deutlich blau, ja sie unterschied sich in der Nüance nur wenig von dem darüber befindlichen Gase. Vermindert man den Druck für einen Moment und comprimirt unmittelbar darauf das Gas von neuem, so sieht man über dem Quecksilber eine azurblaue Flüssigkeit, viel dunkler gefärbt als das Gas. Die Ausdehnungskälte veranlasste die Bildung einer Wolke aus fester oder flüssiger Kohlensäure und Ozon. Der letztere Körper ist bereits auf eine Temperatur gebracht, die niedriger liegt, als sein kritischer Punkt, und die reichliche Verflüssigung der erzeugten Kohlensäure schliesst einen Theil des Ozons ein. (C. r. **91.** 815—17 [15.] Nov. 1880.)

Eug. Demarçay, Ueber den *Schwefelstickstoff.* Derselbe wurde von Fordos und Gélis entdeckt und durch Michaelis durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorthionyl wieder erhalten. Der Vf. hat die Untersuchung des Körpers von neuem unternommen und die Verbindungen desselben studirt. Wird Schwefelstickstoff mit seinem zwei- bis dreifachen Volum Chloroform übergossen und Chlor eingeleitet, so löst er sich unter Entwickelung von Wärme auf. Die anfangs orangerothe Flüssigkeit wird bald olivengrün, dann schwarz und zuletzt rothbraun. Beim Erkalten setzen sich schöne Krystalle von der Zusammensetzung SNCl ab. Die braun gefärbte Unterlage giebt nach dem Eindampfen schwefelgelbe Prismen, welche nicht selten eine Länge von 1 cm haben und 2 bis 3 g Gewicht erlangen. Diese Verbindung erhält sich bei Abschluss der Luft unverändert. Durch Feuchtigkeit aber wird sie zerstört. In der Wärme zersetzt sie sich in Stickstoff und Schwefelchlorid:

$$2NSCl = N_2 + S_2Cl_2.$$

Die dunkle Färbung, welche bei der Darstellung der obigen Verbindung beobachtet wurde, rührt von der Entstehung eines zweiten Chlorides her, welches man auf diesem Wege, aber nicht rein erhält. Besser gelingt die Darstellung, wenn man das obige Chlorid in Chloroform löst und dazu die doppelte Menge von Schwefelstickstoff hinzufügt. Letzterer löst sich darin beim Erwärmen leicht auf, wobei die Verbindung $(SN)_3Cl$ entsteht. Diese setzt sich beim Erkalten in langen kupferrothen Nadeln ab. Sie ist weit weniger löslich in Chloroform als die vorige. Durch die geringste Spur von Feuchtigkeit wird sie unter Schwärzung zersetzt. Diese beiden Chloride geben zur Entstehung neuer Producte Veranlassung, deren Untersuchung der Vf. fortsetzt. Er bemerkt für jetzt, dass man die 3 Verbindungen von Fordos und Gélis wahrscheinlich folgendermasen schreiben muss:

$$2(SCl_2, SN) = (SNCl)_2S_2Cl_2,$$
$$2(SCl_2, 3SN) = [(SN)_3Cl]_2S_2Cl_2,$$
$$(SCl_2, 2SN) = [SNCl,(SN)_3Cl]S_2Cl_2.$$

(C. r. **91.** 854—56. [22.] Nov. 1880.)

Alb. Damoiseau, *Einwirkung des Phosphors auf Jod- und Bromwasserstoff.* Wird Phosphor mit wässeriger Jodwasserstoffsäure auf 160° erhitzt, so bildet sich Phosphoniumjodür (Oppenheim). Der Mechanismus dieser Reaction ist bis jetzt noch nicht genügend aufgeklärt, was durch die folgenden Thatsachen geschehen soll.

Leitet man über weissen Phosphor einen Strom Jodwasserstoffgas, so schmilzt jener, indem er sich mit einer röthlichen Schicht von Phosphordijodid bedeckt, und zugleich sublimiren Krystalle von Phosphoniumjodür. Die Reaction verläuft sehr glatt, und man

kann es so einrichten, dass das Gas von dem Phosphor vollständig absorbirt wird. Durch die entwickelte Wärme wird ein Theil des Phosphors in rothen Phosphor umgewandelt. Diese Einwirkung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$5P + 8HJ = 2PH_4J + 3PJ_2.$$

Wird der Versuch mit rothem Phosphor bei 100° wiederholt, so entsteht nur eine sehr geringe Menge von Phosphoniumjodür, wahrscheinlich nur aus noch unverändertem weissen Phosphor, der in dem rothen enthalten sein mag.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur einige Stücke weissen Phosphor in concentrirte wässerige Jodwasserstoffsäure bringt, so tritt die gleiche Reaction ein, aber weniger schnell. Nach einigen Stunden enthält die Flüssigkeit ein Gemenge von rothem Phosphorjodid- und farblosen Phosphoniumjodürkrystallen. Beide werden zwar durch Wasser angegriffen, bleiben aber in einer wässerigen Jodwasserstoffsäure, welche ziemlich weit von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist, unverändert. Setzt man dagegen der Jodwasserstoffsäure überschüssigen Phosphor zu, so wird erstere rasch verbraucht und das Wasser nimmt an der Reaction Theil: das Phosphordijodid zersetzt sich und giebt phosphorige und Jodwasserstoffsäure; letztere reagirt auf Phosphor unter Erzeugung von Phosphoniumjodür und Phosphorjodid, welches sogleich wieder zersetzt wird und so fort, bis zuletzt nur phosphorige Säure und Phosphoniumjodür übrig sind. Diese Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2P + HJ + 3H_2O_2 = PH_4J + PH_3O_6.$$

Diese Formel ist einfacher, als die von Baeyer früher gegebene. Man kann die Reaction zur Darstellung des Phosphoniumjodides benutzen. Man menge 10 Thle. möglichst fein vertheilten weissen Phosphor mit 22 Thln. einer kalt gesättigten Lösung von Jodwasserstoff. Nach einigen Stunden, sobald durch die Reaction schon ein gewisser Theil Jodwasserstoff verbraucht ist, füge man 2 Thle. Jod hinzu. Alsbald gesteht das Ganze zu einer Krystallmasse von phosphoriger Säure und Phosphoniumjodür. Man wäscht diese an der Filterpumpe mit wässeriger Jodwasserstoffsäure, um die phosphorige Säure zu entfernen, wonach das Phosphoniumjodür, durch eine Spur Phosphorjodid röthlich gefärbt, zurückbleibt.

Bromwasserstoff wirkt in der Kälte auf Phosphor nicht ein, dagegen rasch bei 100° und noch besser bei 120° in geschlossenen Gefässen: das Phosphoniumbromid sublimirt zum grösseren Theile in der oberen Hälfte der Röhre. Die Bildung von Phosphorbromid konnte hierbei nicht wahrgenommen werden. (C. r. **91**. 883—86. [29.*] Nov. 1880.)

4. Organische Chemie.

Mallard und **Le Chatelier**, Ueber die *Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemenge.* (C. r. **91**. 825—28. [15.] Nov. 1880.)

Hans Jahn, *Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.* II. Mittheilung. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2107—18. 13. Dec. [15. Nov.] 1880; C.-Bl. 1880. 584.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow**, Ueber die *Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Petroleums.* Ausser den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, welche von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen werden, befinden sich im amerikanischen Petroleum noch andere wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. Die Vermuthung lag nahe, es möchte dieses Petroleum dieselben Additionsproducte der Benzolkohlenwasserstoffe enthalten wie das kaukasische (siehe **80**. 810). Die Vff. haben deshalb amerikanisches Ligroïn vom Siedepunkte 115—120° mit Salpeterschwefelsäure behandelt und in der That eine kleine Menge Trinitroisoxylol erhalten. Durch Behandlung von rohem amerikanischen Petroleumheptan mit Salpetersäure wurde eine ansehnliche Menge reinen Heptans zurückerhalten. Es blieb aber beim Destilliren noch sehr viel hochsiedendes Product zurück, aus welchem man durch Fractioniren einen grösstentheils bei 195—200° übergehenden Antheil abscheiden konnte, der sich als stickstoffhaltig erwies. Durch Zinnchlorür wurde derselbe nur wenig angegriffen. Nach der Behandlung mit Zinnchlorür destillirte er grösstentheils bei 193 bis 197° über und besass ein spec. Gew. von 0,9369 bei 19°. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_7H_{15}NO_2$. Das amerikanische Petroleum lieferte demnach bei der Einwirkung von Salpetersäure ebenfalls Nitrokörper, ganz wie das kaukasische Oel vom gleichen Siedepunkte. Während aber dieses einen Körper der Aethylenreihe $C_6H_{11}NO_2$ gab, lieferte das amerikanische Oel einen Körper aus der Grenzreihe $C_7H_{15}NO_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2028—29. 22.[1.] Nov. 1880. Petersburg).

P. Schützenberger und **N. Jonine**, Ueber die *Zusammensetzung des kaukasischen Petroleums.* Die untersuchten Producte bestanden in roher Naphta, dem Rückstande derselben nach der Destillation der leichten, zur Beleuchtung dienenden Oele und diesen Oelen selbst (sogenannten Solarölen), welche zwischen 200 und 350° siedeten. Schon

unter dem 25. Juli und 30. Aug. haben die Vff. mitgetheilt, dass eine beträchtliche Fraction der Oele, sowohl der leichteren, als auch der schwereren aus Kohlenwasserstoffen von gleicher procentischer Zusammensetzung, welche der Aethylenreihe C_nH_{2n} angehören, sich aber davon sehr auffallend durch die Abwesenheit bedeutender chemischer Affinitäten unterscheiden, also hierin den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe gleichen. Brom und rauchende Schwefelsäure, ebenso wie rauchende Salpetersäure, sind in der Kälte ohne Einwirkung. Diese Kohlenwasserstoffe wurden durch Behandlung der verschiedenen Fractionen mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure und kalter rauchender Salpetersäure, durch Waschen mit Kalilauge, Austrockenen über kaustischem Kali und endlich Destillation über Natrium (die leichten bei gewöhnlichem Drucke, die schweren im Vacuum) isolirt. Folgendes sind die Resultate der Analysen:

1. Kohlenwasserstoffe, destillirt bei gewöhnlichem Luftdrucke:

	112—114°	128—132°	138—142°	220—224°	230—232°
Kohlenstoff	86,02	85,6	85,75	85,79	85,66
Wasserstoff	14,10	14,4	14,30	14,42	14,70
Dichte bei 0°	—	—	—	0,8216	0,8321
Dampfdichte für H = 1	—	—	—	—	100,19

2. Kohlenwasserstoffe, destillirt im Vacuum bei 20 mm Druck:

	216—248°	250—270°		Ueber 270°
Kohlenstoff	86,28	84,94	85,93	85,33
Wasserstoff	13,73	14,33	13,99	13,84

Eine genaue Untersuchung dieser Kohlenwasserstoffe ergab die Identität derselben mit denjenigen, welche Wreden erhielt, als er Benzol und dessen Homologe durch Behandlung mit Jodwasserstoff hydrogenisirte. Diese Resultate hatten die Vff. bereits erhalten, als sie von der Notiz von Beilstein u. Kurbatow (**80.** 810) über das kaukasische Petroleum Kenntniss erlangten. Die letzteren haben nur die flüchtigeren Theile einer kaukasischen Petroleumsorte untersucht, deren Siedepunkt etwa 100° beträgt, und gelangten dabei zu ähnlichen Thatsachen. Die Vff. wollen daher die Priorität der Entdeckung nicht für sich in Anspruch nehmen, nur machen sie auf den grösseren Umfang ihrer Resultate aufmerksam, wodurch sich die von Beilstein und Kurbatow gezogenen Schlüsse verallgemeinern. Es sind also nicht blos die flüchtigeren Partien des kaukasischen Petroleums, welche Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} enthalten, sondern auch die weniger flüchtigen und schweren Theile, die sich nur mit Hülfe von überhitztem Wasserdampf verflüchtigen lassen. Die Vff. schlagen für diese Kohlenwasserstoffe, welche eine neue sehr ausgedehnte Reihe bilden, den Namen *Paraffene* vor. Die Einwirkung der Wärme auf die Paraffene bietet ein gewisses Interesse dar. Es ist bereits bekannt, dass sie bei Rothglühhitze reichliche Mengen von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, von Naphtalin und auch etwas Anthracen liefern. Bei dunkler Rothglühhitze erhält man neben viel unverändertem Paraffen Producte, welche sich energisch mit Brom verbinden, und durch gewöhnliche Schwefelsäure in harzige Polymere umgewandelt werden. Werden sie in eisernen Röhren erhitzt, so scheidet sich aus dem Dampfe eine grosse Menge eines schwarzen, russartigen Absatzes ab, welcher das Rohr verstopft; dieser Russ ist bemerkenswerther Weise durch seine ganze Masse hindurch eisenhaltig. In kupfernen Röhren tritt dieser Effect nicht ein. Durch Chlor, bei Gegenwart von etwas Jod, erhält man chlorirte, wenig beständige Derivate, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden können, selbst nicht im Vacuum, und welche durch alkoholisches Kali oder durch Kaliumacetat in essigsaurer Lösung in braune, ulminartige Substanzen umgewandelt werden. Wie Beilstein und Karbatow, so haben auch die Vff. beobachtet, dass es schwierig ist, das Petroleum in Producte von bestimmtem constanten Siedepunkte zu trennen. Die Ursache liegt ohne Zweifel in der grossen Zahl von Isomeren, die mit einander gemengt sind, deren Menge man begreift, wenn man diese Kohlenwasserstoffe als Substitutionsderivate des Benzolhexahydrürs C_6H_{12} betrachtet, welche durch Eintritt von Methanresten C_nH_{2n+1} entstehen; doch ist es den Vff. nahezu gelungen, wenigstens zwei bestimmte Kohlenwasserstoffe zu isoliren, von denen der eine bei 220 bis 222°, der andere bei 230—232° siedet. Die Dampfdichte des letzteren giebt die Formel $C_{14}H_{28}$. (C. r. **91.** 823—25. [15.] Nov. 1880).

C. A. Bischoff, *Synthese drei- und vierbasischer Säuren der Fettsäurereihe.* Aethenyltricarbonsäure, Isallylentetracarbonsäure. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2161—65. 13. Decbr. [20. Nov.] 1880. Aschaffenburg).

G. Elisafoff, Ueber die *aus Gährungscapronsäure darstellbare Leucinsäure.* Hüfner, der seinerzeit Leucin synthetisch aus Gährungscapronsäure dargestellt hat,

erklärte dasselbe für weit eher identisch, als isomer mit natürlichem und mit jenem Leucin, das beim Kochen gewöhnlichen Valeraldehydammoniaks mit Blausäure und Salzsäure entsteht. Vf. unternahm, es aus Grund der noch unzureichenden Daten über diese Verbindungen dieselben nochmals darzustellen, und gleichzeitig deren Säuren mit zu berücksichtigen und theilt die vorliegenden Resultate mit. Was das Leucin aus Gährungscapronsäure betrifft, so erwies sich dessen Säure, auf deren Reindarstellung möglichste Sorgfalt verwendet wurde, als *verschieden* von der gewöhnlichen Leucinsäure. Die aus Gährungscapronsäure dargestellte Leucinsäure krystallisirt in weisen, seidenartigen, fettig sich anfühlenden Nadeln von radialer und kugeliger Gruppirung; sie schmilzt entgegen den Angaben von Ley (C.-Bl. 1877. 244) bei 60—62°, erstarrt gegen 58°, schmeckt sauer, zersetzt Carbonate energisch und lässt sich mit Wasserdämpfen nicht destilliren. Dargestellt wurden deren Na-, K-, NH_4-, Ba-, Mg-, Cu-, Zn- und Ag-Salz, deren zwei erste amorph, die übrigen (im Widerspruche zu den Angaben Ley's) krystallinisch sind. Das Ba-, Ca-, Cu- und Ag-Salz krystallisirt ohne Krystallisationswasser, das Mg- und Zn-Salz hingegen mit zwei Molekülen Krystallisationswasser. Verf. stellte auch den Aether $C_5H_{10}\left\langle{OH \atop COO.C_2H_5}\right.$ (leichter als Wasser, von angenehmem Aethergeruch, durch Alkalien leicht verseifbar) und hieraus durch Stehenlassen mit wässerigem Ammoniak das Leucinamid $C_5H_{10}\left\langle{OH \atop CONH_2}\right.$ (schiefe Prismen, geruchlos, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, bei 140—142° schmelzend) dar. — Beim Vergleichen der besprochenen Leucinsäure mit der gewöhnlichen ergibt sich, dass man es mit einer Isomerie zu thun hat; dafür sprechen 1. die bedeutende Verschiedenheit des Schmelzpunktes, 2. der krystallinische Zustand des NH_4-Salzes, 3. die verschiedene Löslichkeit des Zn-Salzes in kaltem und heissem Wasser und 4. der verschiedene Krystallwassergehalt dieses Salzes. Die untersuchte Säure unterscheidet sich auch bedeutend von allen übrigen, bisher bezüglichen Leucinsäuren, insbesondere von der Diäthoxal- und der α-Aethyl-β-Oxybuttersäure. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 367—74. Nov. [Juni] 1880. Labor. d. neuruss. Univ.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Ad. Würtz, Ueber das *Papaïn.* Neuer Beitrag zur Geschichte der löslichen Fermente. Vor einiger Zeit hat der Verf. gezeigt, dass das Papaïn den Eiweissstoffen nahe steht; durch Fortsetzung der Versuche ist er jetzt in der Lage, einige Details über das Verdauungsvermögen zu geben, und eine Ansicht über die Art der Wirkung auszusprechen. Um die Intensität der verdauenden Wirkung festzustellen, arbeitete man mit einem Präparate, welches durch basisch essigsaures Blei gereinigt war, und dessen Analyse früher gegeben worden ist.

Bei einem Versuche digerirte man 100 g frisches, in 500 ccm Wasser vertheiltes Fibrin nach Zusatz von einigen Tropfen Blausäure mit 0,1 g Papaïn. Nach Verlauf von 36 Stunden wurde filtrirt und ein unlöslicher Rückstand von Dyspepton gesammelt, dessen Menge in trockenem Zustande 2,5 g betrug. Die Peptonlösung (welche durch Salpetersäure gefällt wurde) versetzte man mit 500 g Alkohol und erhielt einen reichlichen Niederschlag von Parapepton, welcher nach dem Trockenen 8,9 g betrug. Die alkoholische Lösung hinterliess nach dem Eindampfen und Eintrockenen einen Rückstand von 10,3 g, welcher bräunlich geworden war. Dieser wurde mit Wasser wieder aufgenommen, und die Lösung gab keinen Niederschlag mit Salpetersäure. Beim Eindampfen hinterliess sie einen stark braun gefärbten Syrup und Krystalle, welche durch Absaugen, Auspressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und durch Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. Man erhielt so eine weisse, in Blättchen krystallisirende Substanz, welche ähnlich wie Leucin aussah. Es ergiebt sich aus diesem Versuche, dass das Papaïn tausend Mal mehr als sein eigenes Gewicht Fibrin gelöst hatte, von dem der grösste Theil in durch Salpetersäure nicht fällbares Pepton verwandelt worden war und dass sich ferner durch eine Hydratation des Fibrins eine geringe Menge eines krystallisirbaren Amidokörpers gebildet hatte. Man weiss, dass gute Pepsinverdauungen dasselbe Resultat ergeben. Bei einem anderen Versuche haben 0,05 g desselben Papaïns 100 g feuchtes Fibrin, d. h. 2000fache Menge aufgelöst und nur einen geringen Niederschlag von Dyspepton, der nach dem Trockenen 4,2 g betrug, hinterlassen. Die grosse Energie dieser verdauenden Wirkung brachte den Vf. auf den Gedanken, dass das Ferment, da es von eiweissartiger Natur war, sich selbst verdauen müsse unter Hydratation. Der Versuch hat diese Voraussicht bestätigt. Ueberlässt man eine wässerige Lösung von Papaïn in einer zugeschmolzenen Röhre bei 50° sich selbst, so findet man dieselbe nach mehreren Wochen schwach getrübt und ein Product enthaltend, welches mehr Wasser enthält, als das

ursprüngliche Papaïn. Dies ergiebt sich, wie Vf. zeigt, aus den Analysen. Er theilt verschiedene Versuche mit, von denen der folgende geeignet ist, ein Licht auf die Art der Wirkung des Papaïns zu werfen. 0,3 g Papaïn wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit dieser Lösung 10 g Fibrin digerirt. Nach 20 Minuten drückte man die Flüssigkeit aus und wusch das Fibrin lange Zeit in kaltem Wasser. In der, durch das Ausdrücken erhaltenen Flüssigkeit erhielt man eine neue Menge Fibrin (15 g) und drückte dasselbe nach $^1/_2$ Stunde ebenfalls aus, worauf man es wie das erste ebenfalls mit kaltem Wasser wusch. Beide Portionen (von denen die erste auf 7 g, die zweite auf 14 g durch eine beginnende Verdauung reducirt war) wurden hierauf mit reinem Wasser digerirt, und lösten sich beide auf; nur das zweite hinterliess etwa 4 g feuchtes Dyspepton. Bei diesen zwei Versuchen ist durch das fortgesetzte Waschen jedenfalls das gelöste Ferment entfernt worden, und das gewaschene Fibrin konnte nur durch einen Fermentantheil gelöst worden sein, welcher sich auf ihm fixirt, vielleicht mit ihm verbunden hatte. Vf. bemerkt, dass das Wasser, welches zur Verdauung des mit Papaïn imprägnirten Fibrins gedient hatte, eine verdauende Wirkung auf frisches Fibrin auszuüben vermocht hat. Das auf das Fibrin im festen Zustande fixirte Ferment hat sich also infolge der Hydratation des Fibrins wieder gelöst. Man kann hiergegen einwenden, dass dieses Ferment durch das Fibrin zurückgehalten worden sei, da das Waschwasser jedenfalls nur schwierig die Fibrinstücke vollkommen durchdringen kann. Um auf diesen Einwurf zu antworten, hat Vf. noch folgenden Versuch ausgeführt. 17 g Fibrin wurden so fein wie möglich mit einer Scheere zerschnitten, dann 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur mit schwachen Lösungen von Papaïn in Berührung gebracht, ausgepresst und $^1/_2$ Stunde lang unter einem starken Wasserstrahl gewaschen, ausgepresst und dann das Auswaschen und Auspressen zehnmal wiederholt. Das letzte Waschwasser wurde bei 40° mit Fibrin in Berührung gelassen, hatte aber nach 24 Stunden keine Spur davon aufgelöst; das ausgepresste und ausgewaschene Fibrin dagegen, mit 75 ccm Wasser bei 40° digerirt, hatte sich am folgenden Tage, abgesehen von einem Rückstande von 0,17 g getrockneten Dyspeptons, vollständig gelöst. Es erscheint hiernach ausgemacht, dass das Papaïn seine Wirkung damit beginnt, sich auf das Fibrin zu fixiren, und dass das unlösliche Product vielleicht eine Verbindung von Fibrin mit Papaïn bei der Digestion mit Wasser unter Hydratation des Fibrins in lösliche Verbindungen übergeht, und dass das Ferment, welches hierdurch wieder frei wird, von neuem eine Wirkung auf das Fibrin auszuüben vermag. Diese Wirkung würde der, gewisser chemischer Agentien, z. B. der Schwefelsäure gleichen, von denen geringe Mengen eine reichliche Hydratation bewirken können, indem sie zuerst ephemere Verbindungen geben, welche sich dann wieder zersetzen, von neuem bilden u. s. f. (C. r. **91**. 787 bis 91. [15.] Novbr. 1880.)

Garreau und **Machelart**, *Neue Untersuchungen über die Saxifrageen.* Im Stamme dieser Pflanzen fand der Vf. einen bis jetzt unbekannten Körper, *Bergenin*, ferner Tannin und Stärke. Er macht auf die industrielle Benutzung aufmerksam. (C. r. **91**. 942—45. [6.] Dec. 1880.)

Ernst Wein, *Untersuchungen über das Wachsthum der gelben Lupinen.* Der Vf. hat die einzelnen Theile dieser Pflanze in verschiedenen Wachsthumsperioden untersucht.

1. a. Die Lupinenpflanzen sind in ihren ersten Lebensperioden relativ am reichsten an Stickstoffsubstanz, stickstofffreien Extractivstoffen und Mineralstoffen; mit zunehmendem Lebensalter werden sie stets relativ ärmer an diesen Bestandtheilen; umgekehrt verhalten sich Fett und Rohfaser; diese beiden sind in relativ geringster Menge in den jungen Pflanzen vorhanden, werden aber die Pflanzen älter, so werden sie constant reicher an beiden Bestandtheilen. b. Die Wurzeln verhalten sich ähnlich mit Ausnahme des Fettes und der stickstofffreien Extractivstoffe; in den Wurzeln sind nämlich beide Bestandtheile bis zur Blüthezeit von Periode zu Periode in relativ grösserer Menge vorhanden, dann werden sie wieder ärmer an derselben.

2. Die grösste Thätigkeit in der Neubildung von Trockensubstanz und in der Aufnahme der Nährstoffe entwickelt die Lupinenpflanze während der Blüthezeit, in den der Blüthezeit vorhergehenden Lebensperioden entwickelt sie sich bedeutend langsamer; nach der Blüthezeit findet Neuaufnahme von Nährstoffen und Neubildung von Pflanzenmasse nur noch in sehr geringem Maasse statt.

3. Was die Bildung der einzelnen Bestandtheile der Lupinenpflanze betrifft, so wird die Hauptmenge der gesammten organischen Substanz in der Blüthezeit gebildet; nachher beschränkt sich die Bildung der organischen Substanz fast nur noch auf die Holzfaserbildung; diese wird auch nach dem Schotenansatz noch in ansehnlicher Menge gebildet. Mit dem Schotenansatz hat die Bildung von Eiweisssubstanz und stickstofffreien Extractivstoffen ihren Höhepunkt erreicht; von da an werden sie nicht mehr neu gebildet. Das Fett dagegen, das *in der ganzen ersten* Hälfte der Lebenszeit in verhältnissmässig *sehr geringer Menge, während der Blüthezeit* in bedeutender Menge gebildet wird, wird

auch noch nach dem Schotenansatze bis zur Reife in beträchtlicher Menge gebildet. Dass Rohfaser ebenfalls noch nach dem Schotenansatze in erheblicher Menge producirt wird, wurde bereits erwähnt. Die Mineralstoffe werden nicht nach einem constanten Verhältnisse, d. h. nicht in steigender oder fallender Menge aufgenommen, sondern in der ersten Periode in etwas grösserem Maassstabe, als in der zweiten, in der dritten in grösster Menge. Nach dem Schotenansatze findet keine Neuaufnahme von Mineralstoffen mehr statt. Aus allem geht hervor, dass von allen Bestandtheilen der weitaus grösste Theil in der Blüthezeit gebildet wird, so dass diese Zeit den wichtigsten Abschnitt im Leben der Lupinenpflanze bildet.

5. Die wichtigsten Nährstoffe, welche wir den Pflanzen in der Düngung zuführen, der Stickstoff und die Phosphorsäure, werden aufgenommen bis zum Schotenansatze, bis zur Blüthe in geringer Menge, während dieser Zeit in weitaus grösster Menge, und zwar beide fast in gleichem Verhältnisse (annähernd 1 : 1 : 3).

6. Den meisten Stickstoff und die meiste Phosphorsäure hinterlassen die Lupinen durch ihre Wurzeln dem Boden, wenn sie beim Schotenansatze abgeschnitten werden. 100 Pflanzen hinterlassen in dieser Zeit ungefähr 2 g Phosphorsäure und etwa 5,4 g Stickstoff. Rechnet man auf den Quadratmeter 50 Pflanzen, so macht das pro Hectar 10 kg Phosphorsäure und 27 kg Stickstoff aus. Werden sie in der Blüthezeit geerntet, so verbleiben bei gleicher Pflanzenmenge pro Hectar etwa 8,6 kg Phosphorsäure und 1,8 kg Stickstoff. (Landw. Vers.-Stat. **26.** 191—206. Mitte Dec. 1880.)

7. Analytische Chemie.

Lecoq de Boisbaudran, Ueber die *Spectralreaction des Chlors und des Broms.* Wenn man in der Flamme eines Bunsen'schen Brenners das Spectrum einer kleinen Perle von Chlorbarium beobachtet, so verschwinden die diesen Verbindungen zugehörigen Linien und machen denen des Sauerstoffes Platz; gleichwohl ist in der silberhaltigen Barytperle noch immer Chlor genug vorhanden, und die Zerstörung des $BaCl_2$ ist erst nach vollständiger Verflüchtigung vollendet. Lässt man den Inductionsfunken durch die kleine Perle schlagen, so beobachtet man sehr rein die verwaschenen Linien des Chlorbariums und dazu die feinen Linien des Bariums. Um Spuren von Chlor oder Brom nachzuweisen, verfährt der Verf. folgendermassen: Ein feiner verticaler Platindraht von $^3/_4$ mm Durchmesser wird am unteren Ende umgebogen, dann schmilzt man bei Rothglühhitze 0,001—0,002 g reinen kohlensauren Baryt und bringt dann in die Krümmung der beiden U-förmigen Schenkel einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit. Man verdampft zur Trockene und bringt dann auf einen kurzen Augenblick den Draht zum Rothglühen. Die Schmelzung der Masse ist vortheilhaft, weil sie sich dadurch wie ein Firniss über die Oberfläche des Platindrahtes ausbreitet. Nach dem Abkühlen stellt man diesem Draht einen zweiten Platindraht von $^6/_4$ mm Durchmesser vor der Spalte des Spectroskops gegenüber, und lässt einen (nicht condensirten) Inductionsfunken überschlagen, worauf sich die Linien des Bariums oder Chlorbariums zeigen. Es lässt sich auf diese Weise noch $^1/_{2000}$ mg Chlor oder Brom nachweisen. (C. r. **91.** 902—3. [6.] Dec. 1880.)

K. Tumsky, *Phenolphtaleïn als Indicator.* Vergleichende Versuche des Vf. ergaben für Phenolphtaleïn eine geringere Empfindlichkeit als sie Lackmuslösung besitzt. Phenolphtaleïnpapier ist sogar ganz unbrauchbar, da die Reaction selbst in Ammoniakdämpfen, wie auch in verdünnten Lösungen kohlensaurer Alkalien ausbleibt. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 358—59. Oct. 1880.)

K. Tumsky, *Molybdänsäure als Reagens auf Weingeist.* Vf. untersuchte die Empfindlichkeit der als Reagens für Weingeist empfohlenen Lösung von Molybdänsäure (MoO_3) in conc. Schwefelsäure. Zu starkem Weingeist zugesetzt, veranlasst die Molybdänsäurelösung eine sehr intensive Blaufärbung, wobei die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt. Beim Verdünnen mit Wasser entfärbt sich die Flüssigkeit ganz und gar, ohne sich irgend zu trüben. Die Reaction erklärt sich dadurch, dass die Molybdänsäure durch Alkohol unter Bildung von Aldehyd (am Geruch kenntlich) zu einem niedrigeren Oxyde von blauer Farbe reducirt wird. In verdünnten weingeistigen Flüssigkeiten erzeugt die Molybdänlösung keinerlei Färbung, selbst bei einem Gehalte von 50 p. c. noch nicht, so dass die empfohlene Reaction zum Nachweis von Weingeist absolut unbrauchbar erscheint. Aehnlich wie Weingeist wirken übrigens auf die Molybdänlösung auch andere Alkohole, wie Aethyl-, Amylalkohol u. s. w. (aber auch nur wieder in conc. Flüssigkeiten), sowie Reductionsmittel überhaupt (wie Zinnchlorür, Eisenvitriol, schwefelige Säure u. s. w.) (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 357—58. Oct. 1880.)

E. Schulze und **J. Barbieri,** Zur *Bestimmung der Eiweissstoffe und der nichteiweissartigen Stickstoffverbindungen in den Pflanzen.* (Landw. Vers.-Stat. **26.** 213—40 etc. *Mitte Dec. 1880.)*

8. Technische Chemie.

Ferd. Fischer, Die *Entphosphorung des Roheisens.* Historischer Ueberblick und eigene Versuche. (Pol. J. **238.** 416—24; wird fortgesetzt. Anf. Dec. 1880. Hannover.)

L. Erdmenger, Ueber *Festigkeitserhöhung von Portland-Cement-Mörtel durch Zusätze.* (Ind.-Bl. **17.** 436—37. 28. Nov. 1880.)

Julius Nessler, Ueber *Zusammensetzung und gesundheitsschädliche Wirkung eines Kartoffelzuckers.* (Landw. Vers.-St. **26.** 207—11. Mitte Dec. 1880.)

Wilhelm Fleischmann, Ueber *Milchcentrifugen.* (Landw. Vers.-St. **26.** 167—89. Mitte Dec. 1880.)

Mendelejeff, Die *Naphta- und Schwefel-Industrie im Kaukasus.* Die grossartigen (30 Millionen Pud jährlich) und raschen (seit 1877) Erfolge in der Gewinnung von Naphta in der Umgebung von Baku, die grosse Anzahl (über 300) neugebohrter Brunnen, die Ergiebigkeit derselben, der sehr niederige Preis des Naphta ($1^1/_2$ Kopeiken per Pud) lassen es nun als vollkommen begründet erscheinen, dass die Naphtalager von Baku die ersten der Welt seien, wie Vf. nach Besichtigung Pennsylvaniens erklärt. Das Hauptmissverständniss, welches bis jetzt die volle Entwickelung der Baku-Naphta-Industrie hemmt, beruht darin, dass man sich zu sehr auf die Kerosingewinnung verlegt hat. Es wurden zu Baku Unternehmungen gegründet, blos für Kerosinexport berechnet, das kaum ein Dritttheil des Naphta ausmacht. Die schweren Naphtaöle aber, insbesondere die Schmieröle, die sich im Baku-Naphta reichlich vorfinden, sind werthvoller oder im äussersten Falle doch nicht minder werthvoller als Kerosin, und darum gilt es, die Hauptmasse von Naphta als solches auszuführen und in Russland behufs vortheilhaften Absatzes für das In- und Ausland zu verarbeiten, wie es zum Theil (Firma Ragozin u. Co.) auch schon geschieht. Das Naphta von *Kubana,* aus einer Tiefe von 290 Fuss gefördert, stimmt mit dem amerikanischen überein; es ist reich an Kerosin und hat ein spec. Gew. von nahe 0,80, wohingegen jenes des Baku-Naphta 0,86 beträgt. In nicht ferner Zukunft wird das kaukasische Naphta befreit von der Accise, auf dem westeuropäischen Markte erscheinen und die Beleuchtung in Russland sich billiger gestalten. Im nördlichen Dagestan, im Kchiut, um Tschirkej und Tscherkat fand man siebenzehn überaus hoffnungsvolle, reiche und (vom Fürsten Eristoff) bereits in Betrieb gesetzte Schwefellager. Der Preis des ungewöhnlich reinen Kchiuter Schwefels beträgt gegenwärtig an den Gestaden des kaspischen Meeres 80—85 Kop. pr. Pud und ist derselbe somit für das innere Russland ungleich billiger als sicilischer Schwefel. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 308—9. Septbr. 1880.)

Ueber die Geschichte der künstlichen Darstellung des Indigo,

von

CARL SCHORLEMMER.

Schon DIOSKORIDES und PLINIUS erwähnen den Indigo, und den Arabern war er bekannt. Nach der Entdeckung des Seeweges nach Indien wurde er in Europa allgemein bekannt, doch verzögerte sich seine Anwendung als Farbstoff, insofern er als Concurrent der europäischen Indigopflanze, des Waid, auftrat. Die englischen, französischen und deutschen Regierungen ergriffen im Interesse der Waidpflanze strenge Maassnahmen gegen den Indigo, und Heinrich IV. von Frankreich erliess ein Edict, wodurch jeder, der die „Teufelsfarbe" in Anwendung brachte, zum Tode verurtheilt wurde. Allein allmälig wurde doch der Waid durch den Indigo verdrängt und mit den Farbstoffen der organischen Chemie wurde auch der Indigofarbstoff einer genaueren Untersuchung unterzogen. O'BRIEN zeigte im Jahre 1789, dass der Indigofarbstoff in der Hitze sich als rother Dampf verflüchtigt, welcher sich als blaues Pulver condensirt, während die Unreinheiten des käuflichen Productes zurückbleiben. Auf diese Weise stellte er das Indigblau oder Indigotin dar, welches *später von verschiedenen Chemikern* analysirt wurde und *zuerst die Formel C_8H_5NO erhielt,* die man später verdoppelte. Die Literatur

des Indigo ist eine sehr umfangreiche. Von den zahlreichen Untersuchungen seien nur folgende erwähnt.

Im Jahre 1840 fand FRITZSCHE, dass bei der Destillation von Indigo mit Kali ein basisches Oel entsteht, das er Anilin, $C_6H_5NH_2$, nannte, von Anil, unter welchem Namen die Portugiesen den Indigo zuerst nach Europa brachten. Das Wort ist arabisch und bedeutet Blau. Im folgenden Jahre erhielt er durch Kochen von Indigo mit kaustischem Natron und Mangansuperoxyd eine Verbindung, die er Anthranilsäure nannte, und welche jetzt als Orthoamidobenzoësäure bekannt ist. Er beobachtete ferner, dass der Indigofarbstoff durch Erhitzen in Anilin und Kohlensäure gespalten wird.

Ungefähr um dieselbe Zeit studirten ERDMANN und LAURENT unabhängig von einander die Einwirkung oxydirender Substanzen auf den Indigo und erhielten Isatin, $C_8H_5NO_2$, welches kein Farbstoff ist. Die weitere Untersuchung dieses Körpers führte zu höchst interessanten Resultaten, aber da diese nicht direct mit der Geschichte der künstlichen Darstellung des Indigo im Zusammenhange stehen, mögen sie hier unberührt bleiben. Erst im Jahre 1865 fanden BAEYER und KNOP, dass durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoffe auf Isatin in alkalischer Lösung ein gelber krystallinischer Körper entsteht, welcher Dioxindol, $C_8H_7NO_2$, genannt wurde; dieser wird in saurer Lösung leicht weiter zu Oxindol, C_8H_7NO, reducirt, welcher farblose Nadeln bildet, und dessen Dampf durch rothglühenden Zinkstaub seinen Sauerstoff abgiebt und zu Indol, C_8H_7N, wird; der letztere ist ebenfalls eine krystallinische Verbindung und ein sehr interessanter Körper, insofern er auch, wie NENCKI und KÜHNE gezeigt haben, bei der Pankreasverdauung entsteht und in den Fäces enthalten ist.

Im Jahre 1869 stellten BAEYER und EMMERLING das Indol aus der Zimmtsäure dar, welche in verschiedenen Pflanzen vorkommt und künstlich aus Steinkohlentheer gewonnen wird. Bei der Einwirkung von Salpetersäure giebt sie zwei isomere Nitroverbindungen, von denen die eine, die Orthonitrozimmtsäure, beim Erhitzen mit kaustischem Kali und Eisenfeilspänen unter Abgabe von Kohlensäure und Sauerstoff in Indol übergeht:

$$C_8H_6(NO_2)CO_2H = C_8H_7N + O_2 + CO_2.$$

Dieselben Chemiker entdeckten im Jahre 1870 eine Methode, durch welche Isatin wieder in Indigblau zurückgeführt werden kann; indem sie jenes mit einer Mischung von Phosphortrichlorid, Acetylchlorid und Phosphor auf 70—80° erhitzten, erhielten sie eine grüne Flüssigkeit, welche beim Eingiessen in Wasser und Stehen an der Luft ein blaues Pulver bildet, das Indigotin enthält. Zugleich bildet sich ein purpurrother Farbstoff, welchen sie Indigpurpurin nannten.

Vor nicht langer Zeit wurde gefunden, dass aus dem Harn, wenn er eine Zeit lang steht, mitunter Indigblau abgeschieden wird. JAFFÉ zeigte im Jahre 1870, dass durch subcutane Injection von Indol Indigo entsteht, und NENCKI, welcher diese Beobachtung im Jahre 1875 bestätigte, vermochte Indol durch Einwirkung von ozonisirter Luft in Indigotin umzuwandeln. Die Ausbeute ist aber nur sehr gering, und der Farbstoff wird durch weitere Oxydation rasch zerstört.

Hiermit war eigentlich die Synthese des Indigo gefunden, da das Indol aus den Elementen dargestellt werden kann; aber die Methode war weder eine practisch anwendbare, noch gab sie Aufschluss über die wahre Constitution des Indigo. In dem nächsten Jahre fanden BAEYER und CARO eine sehr einfache und elegante Methode zur Darstellung des Indols; sie erhielten dasselbe durch Leitung von Aethylanilindämpfen durch eine rothglühende Röhre:

$$C_6H_5-N\langle{}^{H}_{CH_2-CH_3} = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{N}\rangle CH + 2H_2.$$

BAEYER gelang es i. J. 1878, Oxindol aus Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$, darzustellen, welche auf synthetischem Wege auf verschiedene Weise erhalten werden kann. Indem man dieselbe mit Salpetersäure behandelt, wird sie in die Orthonitroverbindung übergeführt, welche leicht in die entsprechende Amidosäure übergeht. Diese aber, wie jede andere Orthoverbindung, giebt leicht Wasser ab und verwandelt sich in Oxindol:

$$C_6H_4\langle{}^{CH_2.CO.OH}_{NH_2} = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO + H_2O.$$

Diese Verbindung lässt sich, wie BAEYER und KNOP schon gefunden hatten, durch Einwirkung von salpetriger Säure in Nitrosooxindol umwandeln. Behandelt man letzteres mit nascirendem Wasserstoffe, so giebt es Amidooxindol, und dieses geht bei der Oxydation in Isatin über. Die Formeln dieser 3 Körper sind folgende:

Nitrosooxindol.	Amidooxindol.	Isatin.
$C_6H_4<{}^{CH(NO)}_{NH}>CO$	$C_6H_4<{}^{CH(NH_2)}_{NH}>CO$	$C_6H_4<{}^{CO}_{NH}>CO.$

Schon oben ist gesagt, dass Isatin zu Indigblau reducirt werden kann, und BAEYER hat nun noch eine einfachere Methode zur Erreichung dieses Zieles aufgefunden; indem er Isatin mit Phosphorpentachlorid behandelte, erhielt er eine Verbindung, die er Isatinchlorid nannte, und welche durch nascirenden Wasserstoff in Indigotin umgewandelt wird:

$$2C_8H_4ClNO + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2HCl.$$

Bereits früher, i. J. 1869, hatte KEKULÉ für das Isatin eine Constitutionsformel gegeben, welche mit der von BAEYER bewiesenen übereinstimmt, und zwei von KEKULÉ's Schülern, CLAISEN und SHADWELL, entdeckten im Jahre 1879 ein sehr einfaches Verfahren zur synthetischen Darstellung desselben. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Orthonitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, entsteht das Chlorid $C_6H_4(NO_2)COCl$, welches beim Erhitzen mit Cyansilber das Nitril $C_6H_4(NO_2)COCN$ giebt. Erhitzt man das letztere mit einer Lösung von kaustischem Kali, so wird es in Orthonitrophenylglyoxylsäure, $C_6H_4(NO_2)CO.CO_2H$, und dieses wiederum durch nascirenden Wasserstoff in die Amidoverbindung umgewandelt, welche wie andere Orthoverbindungen leicht Wasser abgiebt und zu Isatin wird.

Im Jahre 1879 schrieb der Vf.: „Die künstliche Darstellung des Indigo hat bis jetzt nur ein theoretisches Interesse, wenn nicht einfachere Methoden gefunden werden, welche seine Darstellung im Grossen mit Vortheil gestatten, oder wenn nicht das Indigopurpurin, welches das Indigblau bei der Darstellung immer begleitet, als Farbstoff eine Bedeutung erlangt. Dieser Körper ist, wie SCHUNCK gezeigt hat, identisch mit seinem Indigorubin, welches immer, wenn auch in geringen Mengen, im Indigo vorkommt. SCHUNCK hat die Bildung dieses schönen Purpurfarbstoffes in Polygonum tinctorium nachgewiesen, eine Pflanze, die in China und Japan zur Darstellung von Indigo gebraucht wird. Er hat dieselbe vor einigen Jahren cultivirt und gefunden, dass in den jungen Pflanzen keine Spur dieses Farbstoffes enthalten ist. Derselbe lässt sich nur aus solchen Pflanzen gewinnen, welche schon in ihrer Entwickelung sehr vorgeschritten sind. Er färbt

unter denselben Bedingungen wie Indigotin; aber während dieses Dunkelblau giebt, färbt das Indigorubin hell purpurroth. SCHUNCK ist der Meinung, dass, wenn es in grösserer Menge erhalten werden könnte, es eine werthvolle Zugabe zu den bis jetzt in Gebrauch befindlichen Farbstoffen wäre („The Rise and Development of Organic Chemistry.“ Manchester, Cornish).

Seitdem dies geschrieben, ist es BAEYER gelungen, eine Methode aufzufinden, welche aller Wahrscheinlichkeit nach bald zur industriellen Darstellung des Indigoblau benutzt werden wird. Der Ausgangspunkt ist die Zimmtsäure, welche im Benzoëharze, im Styrax, im Perubalsam und in einigen anderen aromatischen Körpern natürlich vorkommt. Diese Quellen sind aber zu wenig ergiebig, als dass man von ihnen Gebrauch machen könnte. Nun hat BERTAGNINI bereits im J. 1856 gefunden, dass die Zimmtsäure auf künstlichem Wege dargestellt werden kann, indem man Benzaldehyd oder Bittermandelöl mit Acetylchlorid erhitzt:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.COCl = C_6H_5.C_2H_2.CO_2H + HCl.$$

Seit dieser Zeit sind mehrere Processe aufgefunden worden, um das Bittermandelöl aus Toluol und aus Benzoësäure zu gewinnen, und andererseits hat W. H. PERKIN eine Synthese der Zimmtsäure gefunden, welche wahrscheinlich für die Praxis die vortheilhafteste sein wird. Er erhielt sie durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmtsäure erhält man Orthonitrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)C_2H_2CO_2H$, welche sich leicht mit 2 Atomen Brom zu Dibromnitrophenylpropionsäure verbindet. Letztere wird durch Alkalien in Orthonitrophenylpropiolsäure umgewandelt:

$$C_6H_4(NO_2)C_2H_2Br_2.CO_2H + 2\,NaOH = C_6H_4(NO_2)C_2.CO_2H + 2\,NaBr + 2\,H_2O,$$

welche durch Erhitzen ihrer alkalischen Lösung mit einer reducirenden Substanz, z. B. mit Traubenzucker, Indigotin giebt, das sich in krystallinischer Form abscheidet:

$$2\,C_9H_5NO_4 + 2\,H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Ausser dieser Methode erhielt BAEYER auch noch mehrere andere patentirt, bei denen die Zimmtsäure ebenfalls gebraucht wird. Gegenwärtig wird dieser Process von zwei der grössten Farbenwerken des Continents ausgeführt.

Wie bald die künstliche Darstellung des Indigo ein technisch vortheilhafter Process werden wird, muss die Folge lehren, es wird zunächst nur darauf ankommen, die Darstellung der Nitrophenylpropiolsäure auszuführen, welche durch Mischen mit Alkalien und Traubenzucker zum Färben der Zeuge ohne weiteres benutzt werden kann, indem sich daraus durch Behandlung mit Wasserdampf reines Indigoblau abscheidet.

Schliesslich weist der Vf. noch auf eine andere Entdeckung BAEYER's hin, welche einen practischen Werth verheisst. Man kann leicht im Isatin ein Atom Wasserstoff durch Brom, durch die Nitro- oder Amidogruppe ersetzen. Wenn man diese substituirten Isatine der Einwirkung von Phosphorchlorid unterwirft, so gehen sie in Chloride über, und diese geben bei der Behandlung mit reducirenden Agentien substituirte Indigos. Alle diese Körper sind Farbstoffe, und ihre Eigenschaften denen des Indigo sehr nahestehend. Es erscheint nicht unmöglich, dass einige von ihnen Anwendung in der Färberei und Druckerei finden und nicht aus dem Isatin, sondern aus substituirten Zimmtsäuren dargestellt werden können.

Als vor 12 Jahren die künstliche Darstellung der Krappfarbstoffe entdeckt wurde, glaubte man nicht, dass diese in genügender Menge oder mit genügendem Vortheile dargestellt werden könnten, um mit den natürlichen concurriren zu

können. Heute hat die Cultur des Krapp überall aufgehört: ebenso scheint die industrielle Darstellung des Indigo nur noch eine Frage der Zeit zu sein. (Chem. N. **42.** 289—90. 10. Dec. [2. Nov.] 1880. Manchester, Lit. and. Phil. Soc.)

Kleine Mittheilungen.

Beschreibung und Abbildung verschiedener, seit dem Jahre 1877 patentirten *Carburirungsapparate* von B. Liebich. Görlitz (D. P. 5720, 5. Aug. 187). — H. Aitken, Falkirk und W. Young (Clippens). — P. Timofeff (St. Petersberg). — J. Oertle und J. Rotter (Amberg). L. F. A. Lascols (Paris). — F. Mettler-Annen (Arth) und W. H. Uhland (Leipzig). — Societe des moteurs Lambrigot (Paris). (Pol. Journ. **238.** 324—28).

Herstellung und Verwendung von Sprengstoffen. Beschreibung und Abbildung der verschiedenen im Jahre 1879 patentirten Apparate zur Erzeugung von *Nitroglycerin* von C. Kurz (Köln), H. Boutmy (Vonges); von *Atlasdynamit* von J. Engels (Kalk); *Schiessbaumwolle* von Woff und Comp. (Walsrode); *Sprenggelatine* von F. Hess; *Gelatinedynamit* von Nobel. (Pol. Journ. **238.** 328—32).

Bromwasserstoffsaures Morphin ist löslicher in Wasser und doppelt so wirksam als schwefelsaures. Es verbindet die sedativen Wirkungen des Broms mit den anodynen des Morphins. Es ist nicht so gefährlich und hat weniger unangenehme Symptome im Gefolge. Es ist besonders angezeigt bei irritativen Leiden der Wirbelsäule. (Amer. Journ. of Pharm. **52.** 275. 1880; Arch. Pharm. [3] **17.** 234. Sept. 1880.)

Unverbrennliches Papier. Für die Herstellung wichtiger Schriftstücke ist es gewiss von der grössten Bedeutung, ein Papier zu benutzen, welches der zerstörenden Gewalt des Feuers Widerstand zu leisten vermag. Ein Papier, welches dieser Anforderung zu entsprechen im Stande ist, kann man auf folgende Weise herstellen. Ein Gemenge von 2 Thln. Papierbrei und 1 Thl. Asbest wird mit einer Lösung von Kochsalz und Alaun durchtränkt, in der Papiermaschine auf die gewöhnliche Weise verarbeitet und dann mit einer Lösung von Gummilack behandelt, über die Rollen gezogen und in Bogen geschnitten. Dieses Papier mit gewöhnlicher Tinte (aus Galläpfeln und Eisenvitriol) beschrieben, wird vom Feuer nicht angegriffen und deshalb in Frankreich in den Staatskanzleien viel verwendet. (Les Mondes **52.** 581. 1880; Chem. Z. 621. 1880; Pol. Not. **21.** 330. 1880.)

Härte- und Schweisspulver. 1. *Härtepulver.* 1 Thl. doppeltblausaures Kali, 1 Thl. gereinigter Salpeter, 1 Thl. gebrannte und pulverisirte Kuhklauen, $^1/_{30}$ Thl. Gummi arabicum, $^1/_{20}$ Thl. Aloë, $^1/_2$ Thl. Kochsalz. Diese Theile werden zusammen pulverisirt und gut gemischt, auf Stahl im rothwarmen Zustande, auf Schmiedeeisen im weisswarmen Zustande gestreut und gut eingebrannt. Werden dann die so gehärteten Theile abgekühlt, so sind sie so hart wie Stahl. Werkzeugstahl wird so hart, dass man damit Hartgusswalzen gut drehen kann. Bei Schmiedeeisen brennt man die Theile mehrere mal ein und kühlt sie dann ab.

2. *Schweisspulver,* um Schmiedeeisen auf Schmiedeeisen im rothwarmen Zustande zu schweissen. 1 Thl. Borax im Gewichte, $^1/_2$ Thl. Salmiak im Gewichte, $^1/_2$ Thl. Wasser. Diese Bestandtheile werden unter beständigem Rühren gekocht, bis die Masse steif ist. Dann lässt man sie über dem Feuer hart werden. Nach dem Erkalten wird die Masse gut pulverisirt und mit $^1/_3$ Thl. rostfreien schmiedeeisernen Feilspänen gut gemischt. Die Stücke, welche man schweissen will, verbindet man erst durch Einschwalben oder durch Aufbinden, lässt die Stelle, welche man schweissen will, rothwarm werden, streut das Pulver darauf und lässt dieses über dem Feuer flüssig werden. Es genügen dann nur wenige leichte Schläge, um die Stücke zu verbinden.

3. *Schweisspulver,* um Stahl auf Schmiedeeisen im rothwarmen Zustande zu schweissen. 6 Thle. Borax im Gewichte, 2 Thle. Salmiak, 1 Thl. blausaures Kali, $^1/_2$ Thl. Harz. Dieses pulverisirt und mit Wasser angerührt. Diese Masse wird unter beständigem Rühren gekocht, bis sie steif ist. Dann lässt man sie über dem Feuer hart werden. Nach dem Erkalten wird dieselbe pulverisirt und mit 1 Thl. rostfreien schmiedeeisernen Feilspänen gut gemischt. Beim Gebrauch streut man das Pulver auf die rothwarmen Stücke und lässt es im Feuer flüssig werden. Es genügen dann wenige Schläge, um die Stücke zu verbinden.

4. *Schweisspulver,* um Schmiedeeisen auf Schmiedeeisen im rothweisswarmen Zustande zu schweissen. 1 Thl. Salmiak, 2 Thle. Borax, 2 Thle. blausaures Kali, 4 Thle. schmiedeeiserne

Feilspäne im Gewichte. Diese Theile gut pulverisirt und gut gemischt. In einem geschlossenen Kohlenfeuer erwärmt man die zu schweissenden Stücke und im rothweisswarmen Zustande streut man das Pulver zwei- bis dreimal auf die betreffende Stelle und lässt dasselbe flüssig werden. Es genügen dann 2—4 kräftige flache Schläge, um die Stücke zu verbinden.

5. *Schweisspulver*, um Stahl mit Hitze zu schweissen. 3 Thle. Borax, 2 Thle. blausaures Kali, $^1/_{100}$ Thl. Berliner Blau. Dieses gut pulverisirt und mit Wasser angerührt. Diese Masse wird unter beständigem Rühren gekocht, bis sie steif ist; dann lässt man sie über dem Feuer hart werden. Nach dem Erkalten wird dieselbe pulverisirt und mit 1 Thl. rostfreien schmiedeeisernen Feilspänen gut gemischt. Beim Gebrauche streut man dieses Pulver mehrere Mal auf die weisswarmen Stücke und brennt es jedesmal ein; dann schweisst man die Stücke zusammen.

6. *Härtesatz*, um schmiedeeisernen Stücken eine tiefe Härte zu geben. 1 Thl. Kuhklaue oder Pferdehuf, 2 Thle. altes Leder, $^1/_2$ Thl. Salz im Gewichte. (Blanke Stücke werden dazu noch mit Seife bestrichen.) Diese Theile werden in kleine Stücke geschnitten, mit den zu härtenden Stücken in einen Glühkasten gelegt und gut dicht mit Lehm zugeschmiert; man lässt sie eine Stunde lang im rothwarmen Zustande glühen und kühlt die Theile dann in kaltem Wasser ab. (Je länger das Glühen, je tiefer die Härte.) (Masch.-Constr.; Ind.-Bl. **17.** 321. 2. Sept. 1880.)

Patente: Bruno Bernhardi, Stassfurt. *Verarbeitung von Salzlaugen, welche Kaliumverbindungen enthalten.* (D. P. 10821. 18. Dec. 1879.) — G. Borsche und J. Brünjes, Leopoldshall. *Trennung von Natriummagnesiumchlorid und Kaliummagnesiumsulfat im Kainit.* Behandlung von Kainit mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur; Lösen einer zweiten Portion Kainit mit der so erhaltenen Lösung bei einer Temperatur unter 80°. Diese Lauge scheidet beim Erkalten Kaliummagnesiumsulfat ab. (D. P. 10701. 20. Dec. 1879.) — L. Boblique, Paris. *Entphosphorung des Eisens.* Die Oefen erhalten ein Futter von Bauxit, mit oder ohne Zusatz von Eisenoxyd, Kalk und Magnesia. (E. P. 4625. 13. Nov. 1879.) — W. M. Brown. *Fabrication von schwefelsaurem Kalk.* Kalkmilch und Schwefelsäure fliessen in dünnen Schichten in geeigneten Behältern zusammen, wobei ein Ueberschuss an Säure vermieden wird, der aus gewöhnlich gefälltem Calciumsulfat schwer zu entfernen ist. (E. P. 4637. 14. Nov. 1879.) — J. M. Carew, Clapton. *Gewinnung von Cobalt und Nickel aus ihren Erzen.* Behandlung der Erze mit Salzsäure, Fällung mit Soda, Lösung des Niederschlages in Schwefelsäure, Neutralisiren und Versetzen der heissen Lösung mit Schwefelsäure; Kupfer u. s. w. wird gefällt, Cobalt und Nickel bleiben gelöst. Die Lösung wird mit Schwefelammonium versetzt, wodurch Eisen und Nickel gefällt werden. (E. P. 4609. 12. Nov. 1879.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu ein Beiblatt.

№ 3. Chemisches Central-Blatt. 19. Jan. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

T. Bayley, *Colorimetrische Untersuchungen über die Metalle: Kupfer, Nickel, Cobalt, Eisen, Mangan und Chrom.* Diese Metalle bilden eine Gruppe, deren Atomgewichte von 52,2 bis 63 gehen; dieselben werden durch die Salze ihrer normalen Oxyde charakterisirt, welche in verdünnter Lösung charakteristische Färbungen zeigen. Die normalen Lösungen enthielten 5 g von jedem Metalle im Liter. Das Eisen wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und dann durch Salpetersäure oxydirt; die übrigen Lösungen enthielten freie Säuren im Ueberschusse. Durch Mischung von 20 Thln. Kupfer-, 7 Thln. Eisen- und 6 Thln. Cobaltlösung wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche nur, weil sie etwas weisses Licht absorbirt, etwas grau erscheint. Die Farbenäquivalente von Cobalt, Eisen und Kupfer sind demnach 20, 7 und 6, wenn man unter Farbenäquivalent diejenige Zahl versteht, welche die Mengen der Metalle ausdrücken, die erforderlich sind, um eine optisch-neutrale Mischung zu geben. Die Farbencoëfficienten sind die Reciproken der Farbenäquivalente, bezogen auf den Coëfficienten des Kupfers als Einheit. Der Farbencoëfficient drückt das spec. Farbenvermögen eines Elementes in der betreffenden Verbindung aus. Diese Zahlen ändern sich mit der Temperatur; die obige Lösung, welche bei 18° neutral ist, erscheint beispielsweise bei dem Erhitzen gelb. Durch Mischung von Eisen und Kupfer kann man die Farbe einer Nickellösung täuschend nachahmen. Eine Kupferlösung ist complementär zu einer Eisen- und Cobaltlösung und zur Reflexfarbe des Kupfers. Die mittlere Wellenlänge des durch Eisen, Nickel, Cobalt und Kupfer absorbirten Lichtes wächst mit dem Atomgewichte. Die mittleren Wellenlängen des durch Nickel und Cobalt absorbirten Lichtes sind nahezu identisch. Im Allgemeinen wächst die Affinität der Metalle zu dem Sauerstoffe mit dem Farbencoëfficienten. Die Coëfficienten sind: Kupfer = 1; Nickel = 1,05; Eisen = 2,85; Cobalt = 3,33; Chrom (?); Mangan (?). Die untersuchten Metalle waren die sogen. Normalen, d. h. die Sesquioxyde. Die folgende Tabelle stellt die Farbeneigenschaften der bis jetzt untersuchten Elemente dar, indem Elemente mit ähnlichen Farben unter die gleiche Farbe gestellt sind:

Gelb	Orange	Roth	Violet	Blau	Grün
Fe	7 Fe + 6 Co	Co	20 Cu + 6 Co	Cu	20 Cu + 7 Fe
Mn (?)	Cu durch Reflexion	Cr	Chrommischung	Cr	Cr
	Mn (nahezu)	Mn	—	—	Ni (nahezu.)

Die folgenden Combinationen geben graue, theilweise opake Flüssigkeiten: Cobalt, Eisen und Kupfer; Kupfer in Lösung und Kupfer durch Reflexion; Chrom (blau) und Kupfer durch Reflexion; Kupfer, Eisen und Chrom (roth); Kupfer, Eisen und Mangan (roth); Chrom (grün) und Chrom (roth); Chrom (grün) und Cobalt. Der Vf. hat eingehend nur die erstere dieser Combinationen studirt. Er giebt Diagramme, welche die Absorptions-

spectren von Cobalt-, Kupfer- und Eisenlösungen, die genau chromatisch identisch sind, zeigen. (Chem. News 42. [illegible] 12. 14; Nov. 1880. London. Chem. Soc.)

3. Anorganische Chemie.

C. T. Kingzett, *Ueber die Oxydation des Phosphors an feuchter atmosphärischer Luft und einige Reactionen des Ozons und Wasserstoffsuperoxydes.* Nach einer historischen Einleitung beschreibt Vf. seine Versuche über die langsame Oxydation des Phosphors. Er bediente sich dazu einer Reihe von Glasflaschen, welche mit eingeschliffenen Glasstöpseln, durch die die Zu- und Ableitungsröhren gingen, versehen waren, so dass Kautschuk und Kork vollständig vermieden waren. Er fand, dass bei der Einwirkung von Luft auf Phosphor in Gegenwart von Wasser sowohl Ozon als auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden. Das *Ozon* wird von dem Luftstrome mit hinweggeführt, das Wasserstoffsuperoxyd bleibt darin gelöst. Jenes wurde durch Schwefelsäure getrocknet und durch Einleiten in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Jodkalium bestimmt. Eine grosse Reihe von Versuchen wurde ausgeführt, und stets fand sich das Verhältniss des Wasserstoffsuperoxydes zu Ozon annähernd wie 1 : 2. Das Ozon wird bei [illegible] vollständig zerstört und ebenso beim Einleiten in Terpentinöl; dagegen verschwindet es nicht, indem es eine zehnfach verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung passirt. Wenn das Ozon auf Terpentinöl wirkt, so entsteht dabei dieselbe Verbindung, welche durch Einwirkung von Sauerstoff in der Luft gebildet wird. Das Terpentinöl, welches mit [illegible] behandelt ist, erzeugt beim Schütteln mit Wasser eine äquivalente Menge von Wasserstoffsuperoxyd. Aehnliche Beobachtungen wurden mit Aether gemacht. Was die *Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes* betrifft, so fand Vf., dass das gewöhnliche Verfahren mit Jodkalium und Stärke bedeutend abgekürzt wird, wenn man einen reichlichen Ueberschuss von dünner Schwefelsäure zusetzt. Wird es dagegen durch Kaliumpermanganat aus dem entwickelten Sauerstoffe bestimmt, so darf keine Schwefelsäure zugesetzt werden, weil eine Mischung von Permanganat mit Schwefelsäure langsam Sauerstoff abgiebt, bis alles Permanganat zersetzt ist. (Chem. N. 42. 242. 12. 14; Nov. 1880. London. Chem. Soc.)

E. Allary und **J. Pellieux,** *Neues Verfahren zur Gewinnung von Jodsalzen aus dem Varech.* Das bis jetzt allgemein gebräuchliche Verfahren ist folgendes: 1. Entschwefelung der Mutterlaugen der Aschen (vorerst durch successive Concentration auf 45° B. gebracht) durch Hinzufügung einer starken Säure, z. B. Salzsäure und darauf folgendes, länger fortgesetztes Sieden; hierdurch werden zugleich die Alkalicarbonate zerstört. 2. Behandlung der entschwefelten und vollständig abgekühlten Mutterlauge durch ein Fällungsmittel für Jod, wozu man gewöhnlich chlorsaures Kali und Salzsäure anwendet. 3. Auswaschen des abgeschiedenen Jods und Lösen desselben in concentrirter Kalilauge, wobei sich Jodür und Jodat bilden. Das Gemenge dieser Salze wird zur Trockne gebracht und dann bis zum Schmelzen erhitzt, um das Jodat in Jodür zu verwandeln.

Hierfür bringen die Vff. folgendes, durch Patent geschütztes Verfahren in Anwendung, welches rationeller und ökonomischer sein soll und wobei die vorgängige Extraction des Jods, die mancherlei, namentlich hygieinische Nachtheile hat, vermieden wird.

Die Mutterlaugen, welche nach der Abscheidung des Chlorkalium und Kaliumsulfates aus dem Varech zurückbleiben, werden in einem besonderen Ofen eingedampft und die hierbei gewonnenen Salze in demselben Ofen bis zur vollständigen Entschwefelung unter Ueberleitung eines Luftstromes geröstet. Diese Operation lässt sich ohne den geringsten Verlust an Jod ausführen. Die Calcination muss unterbrochen werden, sobald die vollständige Oxydation der Schwefelverbindungen erreicht ist, was man leicht durch Untersuchung einiger Proben feststellen kann. Das so erhaltene Salz wird zerschlagen und einer methodischen Auswaschung mit kaltem Wasser in einem Apparate von Shancks unterworfen; die Lauge, welche reich an Jodüren ist, wird zur Trockne gedampft und liefert ein neues, sehr weisses Salz, welches viel reicher an Jodüren ist, als das erstere: es enthält deren bis 70 p. c. Man verwandelt es in Pulver und bringt es in einen grossen Digestor, welcher bald als Extractions- bald als Destillationsapparat functionirt, und zwar einfach durch Umstellung einiger Hähne. In diesem Digestor wird das Salz mit warmem Alkohol ausgelaugt, welcher nur die Jodide löst; diese bleiben bei der Destillation des Alkohols zurück und letzterer wird vollständig wieder gewonnen. Das erhaltene Product ist nicht das käufliche Jodkalium, sondern ein Gemenge von Jodkalium und Jodnatrium, ersteres im Verhältniss von 34 : 66 p. c.; es ist daher unerlässlich, das Ganze in Kaliumjodid zu verwandeln. Zu diesem Zwecke benutzt man die verschiedenen Löslichkeiten der Salze kohlensaures Natrium, Natriumdicarbonat und kohlensaures Kalium, welche sich bei richtigen Concentrationsverhältnissen folgendermassen verhalten:

$$KO,CO_2 + NaJ = KJ + NaO,CO_2,$$
$$KJ + NaO,CO_2 + CO_2 = NaO,2CO_2 + KJ.$$

Diese Reactionen sind limitirt und durch die Praxis vollkommen bestätigt. Hat man demnach den Gehalt des Salzgemenges an Jodnatrium bestimmt, so fügt man zu der wässerigen, gesättigten Lösung eine äquivalente Menge Kaliumcarbonat in gesättigter Lösung und leitet einen Strom abgekühlter Kohlensäure, welche aus den Oefen der Fabrik kommt, ein. Sobald die Flüssigkeit damit gesättigt ist, scheiden sich Krystalle von Natriumdicarbonat aus, welche man mittels einer Filterpumpe von der Mutterlauge trennt; letztere enthält nur noch eine kleine Menge Natriumdicarbonat, gemischt mit viel Jodkalium. Ersteres wird durch Zusatz einer entsprechenden Menge Salzsäure in Chlornatrium verwandelt, welches die Krystallisation des Jodürs nicht hindert. Man trennt es durch wiederholtes Umkrystallisiren. Will man vollständig reines Jodkalium darstellen, so braucht man das käufliche Product nur noch einer Behandlung mit Alkohol und darauf folgender Krystallisation zu unterwerfen. (Bull. Par. [N. S.] **34.** 627—30. 5. Dec. 1880. Paris, Soc. chim.)

Berthelot, Ueber die *Synthese des Ammoniaks aus den Elementen.* Die Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff, welche ohne Mitwirkung irgend welcher fremden Energie nicht erfolgt, tritt bekanntlich unter dem Einflusse des elektrischen Effluviums ein. Der Vf. hat gefunden, dass die Verbindung bis zu 3 p. c. des Gasgemenges betragen kann, eine Grenze, die nicht überschritten wird, weil umgekehrt das Gemenge durch das elektrische Effluvium wieder zerstört wird. Man hat schon früher bemerkt, dass der Wasserstoff und Stickstoff sich auch unter dem Einflusse einer Reihe von elektrischen Funken bildet, wenn man zu gleicher Zeit eine Säure in das Gemenge bringt, die das gebildete Ammoniak absorbirt; bei Abwesenheit von Säure dagegen bildet sich fast keine Spur von Ammoniak. Der Autor, dem diese Entdeckung in der Regel zugeschrieben wird, ist MORREN (C. r. 1859), allein bereits in dem 13 Jahre früher erschienenen „Traité élémentaire de Chimie de Regnault" findet man diese Thatsachen erwähnt. Der Vf. ist noch weiter zurückgegangen und erzählt, dass er von GAUTHIER-VILLARS einen autographirten Cursus der École polytechnique aus den Jahren 1844—45 erhalten habe, woselbst sich Seite 130 folgende Sätze finden: „Lässt man durch ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff in einem gewöhnlichen Eudiometer, in welchem sich auch eine kleine Menge einer starken Säure befindet, eine Reihe elektrischer Funken hindurch schlagen, so wird man finden, dass sich eine kleine Quantität Ammoniak gebildet hat, welches, da es eine starke Base ist, sich mit der Säure zu Salmiak verbindet. Hiernach erscheint es unerwiesen, wer der erste Beobachter dieser Ammoniakbildung gewesen ist." (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 385—86. Nov. 1880.)

Charles G. Moot, Ueber die *Einwirkung von Jod auf Phosphortrichlorid.* Hierbei wurde eine Substanz, PCl_3J, *Phosphorchlorürjodid,* erhalten. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2029 bis 2031. 22. [5.] Nov. 1880. Delft.)

A. Etard, Ueber die *Existenz einer Ueberborsäure.* An seine letzte Arbeit, über die die Stellung des Bors in der Reihe der Elemente (**80.** 755), erinnernd, wonach er diesem Elemente einen Platz neben dem Vanadin anweist, theilt der Vf. zur weiteren Bekräftigung dieser Ansicht Folgendes mit. Die Borsäure wird durch gewöhnliche Oxydationsmittel nicht verändert. Unter Anwendung von Bariumsuperoxyd lässt sich ein Salz von der Zusammensetzung $B_2O_7BaO + H_2O$ oder $B_2O_4BaO + 3H_2O$ gewinnen, welches der Vf. überborsaures Barium (perborate de barium) nennt. Zur Darstellung desselben dient das reine krystallisirte Bariumsuperoxyd von BERTHELOT, $BaO_2,10H_2O$. Uebergiesst man dasselbe mit einer gesättigten Lösung von Borsäure, so bläht es sich stark auf und zerfällt in Pulver, welches nach dem Auswaschen und Trocknen die obige Zusammensetzung besitzt. Das Bariumperborat ist weiss, amorph und unlöslich, verliert bei 100° 6,3 p. c. oder 1 Mol. Wasser, geht bei Rothglühhitze in gewöhnliches Bariumborat, B_2O_3BaO, über, indem es 24,2 p. c. Wasser und Sauerstoff verliert, wobei es gelinde aufschäumt. Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, entwickelt es Chlor, durch Fluorwasserstoffsäure wird es in Fluorbarium, $BaFl_2$, und Borfluorid, BFl_3, umgewandelt. Dieses Salz absorbirt rasch Feuchtigkeit, ohne dabei jedoch vollständig zu zerfliessen.

Das Bariumperborat kann als das Salz einer Säure B_2O_4 betrachtet werden, welche der Vanadinsäure, Va_2O_4, entspricht. Ein anderes Salz, welches wahrscheinlich ebenfalls der Ueberborsäure angehört, wurde erhalten, als Vf. eine Lösung von gleichen Aequivalenten SO_4Mg, NH_4Cl und NH_3 mit einer gemischten Lösung von Borsäure und Wasserstoffsuperoxyd versetzte; der hierbei entstandene Niederschlag steigt an die Oberfläche der Lösung, indem er von vielen, sich entwickelnden Sauerstoffbläschen getragen wird, und zersetzt sich bald, so dass eine Analyse bis jetzt nicht möglich war. Vf. vermuthet

aber, dass eine Zersetzung der Formel $B_2O_4MgO(NH_4OH)$ entsprechen würde. (C. r. **91.** 931—33. [6.] Dec. 1880.)

A. Ditte, Ueber die *Einwirkung der Salzsäure auf Metallchloride.* Gegen wässerige Salzsäure verhalten sich die Metallchloride verschieden: die einen lösen sich um so leichter, je concentrirter die Säure ist, die anderen unter gleichen Umständen um so schwieriger. Zu den ersteren gehören: das Quecksilberchlorür, das Goldchlorid, Platinchlorid, Wismuthtrichlorid und Antimontrichlorid; alle diese bilden mit HCl krystallisirbare, lösliche, durch Wasser zersetzbare Doppelsalze. Ferner das Chlorsilber, welches an sich ganz unlöslich ist, dagegen in concentrirter, besonders heisser Salzsäure etwas löslicher wird, und das Doppelchlorür. Ueber die Chloride der 2. Classe wird der Vf. in einer nächsten Abhandlung Mittheilung machen. (C. r. **91.** 986—89. [13.*] Dec. 1880.)

Watson Smith, Ueber die *Natur der unlöslichen Form des Natrons im Glührückstande von Natriumcarbonat und Kalk.* (Chem. N. **42.** 244—46. 12. Nov. [19. Oct.] 1880. Manchester, Lit. and Phil. Soc.)

L. F. Nilson, Zur *Frage nach dem Atomgewichte des Berylliums.* Bemerkung gegen Lothar Meyer (**80.** 789). (Ber. Chem. Ges. **13.** 2035—40. 22. [5.] Nov. 1880. Upsala.)

T. S. Humpidge, Ueber das *Atomgewicht des Berylliums.* Der Vf. kommt zu dem Resultate, dass man für jetzt nichts anderes thun kann, als mit Nilson und Pettersson das Atomgewicht des Berylliums gleich 13,65 anzunehmen (**80.** 612) und das Oxyd Be_2O_3 zu schreiben. (Chem. N. **42.** 261—63. 26. Nov. 1880.)

L. Varenne, Ueber die *Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Ammoniumdichromat.* Hierdurch erhielt der Vf. eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$NH_4Fl, 2CrO_3 \quad \text{oder} \quad NH_4O, CrO_3, CrO_2Fl.$$

(C. r. **91.** 989—90. [13.*] Dec. 1880.)

L. Forquignon, Ueber *hämmerbares Gusseisen.* Die calorimetrischen Messungen von Troost und Hautefeuille haben gezeigt, dass das weisse Gusseisen sich unter Absorption von Wärme bildet. Es folgt daraus, dass es, wie der Vf. gezeigt hat, durch die alleinige Einwirkung einer Temperatur, welche niedriger ist, als sein Schmelzpunkt, sich zersetzt, d. h. sich carbonisirt; in demselben Momente, in welchem das Gussstück weich wird, beobachtet man durch die ganze Masse eine reichliche Ablagerung von Graphit. Dieser Graphit erscheint absolut amorph, selbst bei einer 400fachen Vergrösserung. Es ist eine neue Varietät des Kohlenstoffes, characterisirt durch die eigenthümliche Art ihrer Bildung und durch die besonderen Eigenschaften ihres Oxydes. So verläuft die Erscheinung, wenn die Erhitzung in einem unwirksamen Mittel, z. B. in Kohlenstoff, stattfindet. Ist dagegen das Gusseisen in Berührung mit einer Substanz, welche den Kohlenstoff verbrennen oder absorbiren kann, so tritt eine secundäre Wirkung ein. Der freie Kohlenstoff wird auf der oberflächlichen Zone eliminirt. Ein Theil des Graphits der äusseren Schichten tritt von neuem in Verbindung und bewegt sich nach der Oberfläche hin, verschwindet darauf, wird durch einen anderen Theil ersetzt, u. s. f. Die Erscheinung wiederholt sich, bis die mittlere Zusammensetzung des Gussstückes einem gewissen Minimum von Kohlung entspricht, welches je nach den Umständen veränderlich ist; in einem unwirksamen Mittel entspricht die Grenze derjenigen Menge, welche mit dem Eisen verbunden bleibt, offenbar dem Maximum der Kohlung oder, wenn man will, dem Maximum der Löslichkeit des Kohlenstoffes bei der betreffenden Temperatur. Ein solcher Mechanismus erinnert in seinen Grundzügen an den, der Cementation, aber er ist weit complicirter, weil er in der Aufeinanderfolge zweier chemischen Reactionen, die von einander ganz verschieden sind, besteht.

Eine Beimengung von Mangan, welche selbst weniger als 5 p. m. betragen kann, beeinträchtigt das Adouciren und verhindert dasselbe bei einem Gehalt von 2 p. c. vollständig. Das Gusseisen giebt zwar nach wie vor Kohlenstoff durch die Oxydation ab, ja fast eben soviel, als wenn es reines Eisen ist, aber das Mangan wiedersetzt sich der Entstehung des Graphits und erhält den Kohlenstoff in der Metallmasse gebunden. Die Bildungswärme des Siliciummangans ist sehr beträchtlich, und deshalb kann das Silicium in einem gewissem Maasse das Mangan sättigen und den Graphit frei machen. Diese Erklärung, welche ganz in Uebereinstimmung mit den thermischen Resultaten ist, stützt sich auf folgende, von dem Vf. festgestellte Facta:

1. Ein wirklich hämmerbares Gusseisen enthält immer Graphit.
2. Ein Gusseisen kann Kohlenstoff verlieren und doch brüchig bleiben, wenn sich in kein Graphit gebildet hat, oder wenn die Menge des vorher schon vorhandenen ...its unverändert geblieben ist.
3. Ein Gusseisen kann hämmerbar werden, ohne eine wahrnehmbare Menge seines ...amtkohlenstoffgehaltes verloren zu haben (Ausglühen in Kohle.) Die Mitwirkung ... *Oxydations*mittels ist also nicht absolut nöthig.

4. Setzt man einem manganhaltigen Gusseisen Silicium zu, so wird es durch Glühen weicher.

Der Vf. hat auch Versuche mit Stahl ausgeführt, welche zu denselben Resultaten führten. Er theilt ausserdem mit, dass seinen Beobachtungen zufolge auch Wasserstoff bei 900° die Fähigkeit hat, das weisse Roheisen schnell zu entkohlen; es bilden sich gasförmige Kohlenwasserstoffe, und eine gewisse Menge Wasserstoff bleibt mit dem in dem Eisen enthaltenen Kohlenstoff verbunden. Selbst der Stickstoff, das unwirksamste aller Gase, übt eine ähnliche und auch fast ebenso energische Wirkung aus. Eine einfache Relation zwischen der chemischen Zusammensetzung des Roheisens und dem absoluten Werthe seiner elastischen Constanten konnte nicht aufgefunden werden. (C. r. **91.** 817 bis 819. [15.] Nov. 1880.)

Spencer Pickering, Ueber *basische Eisensulfate.* Der Vf. hat die zahlreichen Verbindungen dieser Art, deren Existenz angegeben zu werden pflegt, darzustellen versucht, 15 derselben aber nicht erhalten können und schliesst, dass diese wahrscheinlich keine bestimmten chemischen Verbindungen sind. (Chem. News. **42.** 243, 12. [4.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

Spencer Pickering, Ueber die *Oxyde des Mangans.* Verschiedene Manganoxyde wurden bei verschiedenen Temperaturen bis zu constantem Gewicht erhitzt. Einige derselben nahmen dabei an Gewicht zu, andere ab, andere endlich blieben constant. Diese Zu- und Abnahmen scheinen nicht zu dem Oxydationsgrade in Relation zu stehen, sondern vielmehr von dem Wassergehalte abzuhängen. Der grösste Verlust wurde stets dann beobachtet, wenn man die Oxyde sogleich nach der Darstellung in Untersuchung nahm. Die Manganoxyde scheinen bei längerer Aufbewahrung an der Luft eine Molekularveränderung zu erleiden, ohne dass sich ihre Zusammensetzung ändert. Erhitzt man kleine Mengen Manganoxyd in einem Platintiegel über einem BUNSEN'schen Brenner, so bleibt dasselbe ziemlich lange unverändert, wenn das Gas seinen gewöhnlichen Druck behält, während bei Verstärkung desselben ein Gewichtsverlust eintritt. (Chem. News. **42.** 267, 26. [18.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

Porumbaru, Ueber die *Cobaltamine.* Vf. beschreibt Darstellung und Zusammensetzung der Verbindungen: $P_2O_7[Co(NH_3)_5]_4 + 13H_2O$ und $(P_2O_7)_3[Co(NH_3)_5]_3 + 8H_2O$. (C. r. **91.** 933—35. [6.] Dec. 1880.)

Th. Wilm, Zur *Chemie der Metalle der Platingruppe.* Ueber ein sehr werthvolles Material (ural'sche Platinerze und alte Platinabfälle) in grossen Mengen verfügend, stellte sich Vf. die Aufgabe, eine Methode der Trennung und Reingewinnung der Platinmetalle (in erster Reihe des Palladiums und Iridiums) ausfindig zu machen, die der bekannten Methode SCHNEIDER's zur Abscheidung und Reindarstellung von Platin an die Seite gestellt werden könnte. Von der Verlässlichkeit der letzteren, resp. der chemischen Reinheit des so gewonnenen Platins hatte Vf. wiederholt Gelegenheit, sich zu überzeugen und hoffte, ein Gleiches auch von der durch SCHNEIDER empfohlenen Methode BUNSEN's zur Gewinnung des Palladiums, musste sich jedoch bald überzeugen, dass auf diese Weise reines Palladium nicht zu erzielen ist. Es kann nämlich aus dem Metallgemenge, das in Form eines feinen Pulvers aus dem Filtrate vom Platinsalmiak durch Fällung mit Zink erhalten wird, Palladium weder mittels verdünnter, noch mittels conc. Salpetersäure von den übrigen Metallen der Platingruppe (abgesehen selbst von unedlen Metallen) getrennt werden. Aller Wahrscheinlichkeit nach löst Salpetersäure von jedem der Bestandtheile dieses Gemenges etwas auf, vielleicht gar entsprechend ihrem gegenseitigen Mengenverhältnisse im Gemenge. Beim Schütteln einer solchen nach Möglichkeit neutralisirten Lösung mit Quecksilber, scheiden sich auch wieder alle diese Metalle aus, indem sie ein Amalgamgemenge bilden. Ein Theil des Quecksilbers bleibt überdies bei der Schlussprocedur der Trennung von den Platinmetallen selbst beim stärksten Erhitzen in Form einer höchst beständigen Verbindung zurück.

Behufs näherer Untersuchung des Glührückstandes dieses Amalgams verschaffte sich Vf. eine grössere Quantität desselben in der Weise, dass er geradezu das saure Filtrat vom Platinsalmiak mit Quecksilber behandelte. Beim Glühen des so erhaltenen Amalgams blieb wieder ein schwarzer metallischer Rückstand zurück, der sich gegen alle Erwartung zum Theil, und zwar ohne Gasentwicklung in conc. Salzsäure löste. Dieselbe Lösung färbte sich auf Zusatz von Wasser rosenroth und lieferte beim Verdunsten eben solche Krystalle. In der Hoffnung, eines der Platinmetalle auszuscheiden, versetzte Vf. die saure Lösung mit NH_4Cl, erhielt aber beim Stehenlassen gefärbte, baumförmig gruppirte Krystalle von *Chlorblei*, herstammend von einer Verunreinigung des früher zum Fällen verwendeten Zinks. Es ist dies insofern interessant, als die Lösung von Bleinitrat (wie ein Versuch zeigte) sich beim Schütteln mit Quecksilber äusserst wenig ändert, wohingegen sie *bei Gegenwart edler Metalle Blei in merklichen Mengen an Quecksilber abgiebt.* Das Filtrat vom $PbCl_2$ enthielt noch ziemlich ansehnliche Mengen Blei, welches daher

mit Schwefelsäure ausgefällt wurde, wonach die conc. Lösung beim Abkühlen schöne, radienförmig gruppirte Nadeln von bedeutender Härte und rein gelbbrauner Farbe ausschied, die sich mit heissem Wasser theilweise und unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers zersetzten. Die Analyse liess die Krystalle als eine *neue Verbindung* von der Formel $PdCl_2.5NH_4Cl.Hg_2Cl_2$ erkennen.

Der in Salzsäure unlösliche Rest des Amalgamglührückstandes wurde mit Königswasser behandelt, die erhaltene Lösung behufs Abscheidung des Platins genau nach SCHNEIDER's Methode verarbeitet, das Filtrat vom Platinsalmiak zur Trockne verdunstet und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Auf diese Art wurde die Hauptmenge von Kochsalz und Salmiak (von der Fällung des Platins herstammend) entfernt und eine dunkle Lösung erhalten, die beim Abkühlen Krystalle lieferte, deren Zusammensetzung und Eigenschaften dem zuerst von WOLLASTON erhaltenen Palladiumsalmiak $PdCl_2.2NH_4Cl$ entspricht. Nach des Vf. Untersuchungen enthält dieses Doppelsalz, entgegen den Angaben KAUE's, kein Krystallwasser, löst sich in Wasser fast momentan zu einer dunkelrothen Lösung, leicht in verdünntem, schwer in absolutem Alkohol.

Beim Erhitzen des Palladiumsalmiaks im Wasserstoffstrome bleibt das Metall, die äussere Form der ursprünglichen Krystalle beibehaltend, zurück, und besitzt so die Eigenschaft der Wasserstoffabsorption in ausgezeichnetem Grade. Lässt man das so erhaltene Metall im H-Strome auch erkalten, so zeigt es beim nachherigen Wägen eine unverhältnissmässige Gewichtszunahme; es rührt dies daher, dass der occludirte Wasserstoff unter Luftzutritt mit bedeutender Temperaturerhöhung zu Wasser verbrennt. Dieselbe Eigenschaft zeigte ein Glührückstand der oben beschriebenen Palladiumquecksilberverbindung (mit etwa 3—4 p. c. Hg, die sich durch weiteres Glühen nicht mehr entfernen liessen) in vielleicht noch höherem Grade als reines Palladium selbst, so zwar, dass er während der Wasserstoffaufnahme förmlich vor den Augen wuchs, während er bei nachherigem Luftzutritt und nach erfolgter Verbrennung des Wasserstoffes wieder einging und sich in den ursprünglichen Zustand zurückverwandelte. (Wird fortgesetzt.) (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 327—45. October 1880.)

A. Richard und **Arm. Bertrand,** Ueber *Magnesiumkaliumplatincyanür.* Dieses Salz wurde nur einmal zufällig bei der Darstellung von Magnesiumplatincyanür erhalten. Die Vff. erhielten es unter denselben Umständen. Es bildet farblose, hexagonale Prismen, welche durch die Flächen eines Rhomboëders begrenzt sind. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $PtCy_4Mg,PtCy_4K_2 + 7H_2O$. (Bull. Par. [N. S.] **34.** 630. 5. Dec. 1880. Paris. Soc. chim.)

M. M. P. Muir, G. Bernard Hoffmeister und **C. E. Robbs,** Ueber *Wismuth und Wismuthverbindungen.* Die Vff. beschreiben verschiedene Oxyde, Hydrate und Haloidsalze des Wismuths und besprechen dabei die Untersuchungen früherer Forscher kritisch. Die bis jetzt sicher bekannten Oxyde und Hydrate sind: Bi_2O_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, Bi_2O_5, $Bi_2O_2H_2O$, $Bi_2O_3 2H_2O$, $Bi_2O_3 3H_2O$, $Bi_2O_4H_2O$, $Bi_2O_4 2H_2O$, $Bi_2O_5H_2O$ und vielleicht $Bi_2O_2H_2O$, $Bi_2O_2 2H_2O$ und $Bi_2O_5 3H_2O$. Die relative Beständigkeit der Oxyde bei verschiedenen Temperaturen und gegen reducirende Reagentien, sowie das Verhalten der Hydrate werden besprochen, die Einwirkung von Chlor und Brom auf die Oxyde beschrieben und die Hydratation der Oxyde in feuchter Luft gemessen: Es scheint, dass $Bi_2O_3 2H_2O$ dasjenige Hydrat ist, in welches die anderen sich umzuwandeln streben. BiJ_3 ist weit beständiger und weniger indifferent gegen Reagentien, als die entsprechenden Brom- und Chlorverbindungen; es hat anscheinend keine Tendenz zur Bildung complexer Oxyjodide. Durch Einwirkung von HFl auf Bi_2O_3 entstehen $BiFl_3$ und BiOFl. Die folgenden Gleichungen drücken dies aus:

$$\begin{cases} 1.\ Bi_2O_3 + 2HCl + xH_2O = 2BiOCl + (x+1)H_2O, \\ 2.\ Bi_2O_3 + 6HJ + xH_2O = 2BiJ_3 + (x+3)H_2O, \end{cases}$$

$$\begin{cases} 1.\ 3BiOCl + xHJ + x'H_2O = 2BiJ_3 + BiCl_3 + (x-6)HJ + (x'+3)H_2O, \\ 2.\ 4BiOJ + xHCl + x'H_2O = 3BiCl_3 + BiJ_3 + (x'+4)H_2O + HJ + (x-9)HCl. \end{cases}$$

Schliesslich geben die Vff. für die verschiedenen Verbindungen Structurformeln, bei denen das Wismuthatom als dreiwerthig angenommen wird. (Chem. News. **42.** 242. 12. [4.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

Arm. Bertrand, Ueber *eine Verbindung von Titantetrachlorid und Benzoylchlorid.* Wenn man beide Chloride mit einander mischt, so beobachtet man unter Temperaturerhöhung die Bildung einer grösseren Menge von Krystallen, welche man von dem flüssigen Theile trennt, im Wasserbade in einer geschlossenen Röhre schmilzt und krystallisiren lässt; so erhält man die oben genannte Doppelverbindung in prächtigen gelben, bei 65° schmelzenden Krystallen. Die Bildung der Krystalle erfolgt unter Wärmeentwickelung und mit

einem wahrnehmbaren eigenthümlichen Geräusch. Die Analyse führte zu der Formel: $TiCl_4$, C_6H_5COCl. Zur Darstellung des Salzes ist es nöthig, dass das Titantetrachlorid frei von überschüssigem Chlor ist. Die Reinigung soll man nach Angabe der Lehrbücher durch Destillation über Quecksilber bewirken, doch ist dies, wie der Vf. angiebt, ein schlechtes Verfahren, weil das so destillirte Chlorid Quecksilber enthält. Weit besser ist es, das rohe Chlorid zwei- oder dreimal über einer geringen Menge Eisenstaub zu destilliren. (Bull. Par. [N. S.] **34.** 631—32. 5. Dec. 1880. Paris, Soc. chim.)

W. E. Kay, Ueber die *Sulfide des Vanadins.* Berzelius beschreibt in seiner Originalabhandlung über das Vanadin zwei Sulfide, VS_2 und VS_3; nach den Untersuchungen von Roscoe soll deren Formel $(V_2O_2)S_2$ und $(V_2O_2)S_3$ sein. Vf. hat die Versuche von Berzelius wiederholt und die dadurch erhaltenen Verbindungen analysirt. Berzelius erhielt die Verbindungen durch Fällung und eine derselben auch auf trocknem Wege. Die nach dem ersten Verfahren entstandenen Producte waren Oxyverbindungen, doch wie es schien, von keiner bestimmten Zusammensetzung. Auf trocknem Wege, d. h. bei der Erhitzung von V_2O_3 in Schwefelwasserstoffgas entsteht eine Verbindung, deren Gewichtszunahme gerade so viel beträgt, als die Verbindung $(V_2O_2)S_2$ mehr wiegt, als V_2O_3, so dass, wenn Berzelius den Schwefel direct bestimmt und sich nicht auf die Gewichtszunahme verlassen hätte, er jedenfalls die richtige Zusammensetzung des Körpers erkannt haben würde. Der Vf. hat die drei Sulfide: V_2S_2, V_2S_3 und V_2S_5 dargestellt und untersucht. V_2S_2 erhielt er durch Reduction von V_2S_3 in einem Strome von Wasserstoff als glänzend schwarze Schuppen oder schwarzes Pulver. Es absorbirt mit Schnelligkeit Sauerstoff; heisse, starke concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine grüne Lösung; heisse concentrirte Salpetersäure oxydirt den Körper mit Heftigkeit; farbloses Schwefelammonium giebt eine purpurrothe Lösung, und von kaustischen Alkalien wird es ziemlich leicht gelöst. V_2S_3 wurde durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff auf V_2O_5 in Rothglühhitze dargestellt, es besitzt ähnliche Eigenschaften wie V_2S_2, oxydirt sich aber weniger leicht. V_2O_5 wurde durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefel und V_2S_3 in einer geschlossenen Röhre auf 460° dargestellt, es ähnelt den übrigen Sulfiden, wird aber weniger leicht von kaustischem Natron gelöst. (Chem. N. **42.** 242. 12. [4.] Nov. 1880. London.)

4. Organische Chemie.

J. H. Gladstone und **A. Tribe**, Ueber *Aluminiumalkoholate.* 1. Darstellung durch die Jodaluminum-Reaction. Im Jahre 1876 zeigten die Vff., dass weder Aluminium, noch Jodaluminium allein auf absoluten Alkohol einwirkt, wohl aber, wenn beide gleichzeitig wirken. Hierbei entstehen unter Wasserstoffentwickelung zwei neue organische Aluminiumverbindungen: Aluminiumjodäthylat $(C_2H_5O)_3J_3Al_2$ und Aluminiumäthylat $(C_2H_5O)_6Al_2$. Es wurde ferner gezeigt, dass 1 Mol. Jod genügt, um viele Atome Aluminium mit dem Oxäthyl zu verbinden, und dass der dabei entwickelte Wasserstoff dem in die Verbindung eintretenden Metalle äquivalent ist. In der vorliegenden Arbeit beschreiben die Vff. das Aethylat genauer, auch haben sie die Jodaluminium-Reactionen zur Darstellung ähnlicher Verbindungen mit anderen Alkoholen angewendet. 20 ccm Alkohol, 2 g Aluminiumfeile und 1 g Jod wurden in einer Flasche auf 100° erhitzt, wobei die Zersetzung rasch von statten geht, bis alles Metall verschwunden ist. Darauf steigerte man die Hitze auf 300°, bis alles überdestillirt war, und wechselte nun die Vorlage, indem man den Apparat evacuirte und die Destillation bei vermindertem Druck fortsetzte. Auf diese Weise wurden *Aluminiummethylat*, Aluminiumäthylat und Aluminiumpropylat dargestellt. Mit Isopropylalkohol trat keine Reaction ein, obwohl das Isojodid und das Zinkisopropyl weniger beständig sind, als die entsprechend normalen Verbindungen. *Aluminiumisobutylat* und *Aluminiumamylat* liessen sich dagegen ohne Schwierigkeit gewinnen. Auch *Aluminiumacetylat* wurde dargestellt, zersetzte sich aber zum grössten Theil bei der zu seiner Bildung nöthigen Reaction. Als man die Reaction auch auf Allylalkohol anwendete, so wurde das *Aluminiumallylat* gebildet, konnte aber bei der Destillation im Vacuum nicht isolirt werden. Die Vff. gewannen ferner das *Aluminiumphenylat*, *-kresylat* und *-thymolat.* Allein auch diese konnten nicht destillirt werden. Man erhielt sie annähernd rein durch Erhitzen der betreffenden Alkohole mit der theoretischen Menge Aluminium und etwas Jod auf 200°. Der Wasserstoff des Benzylalkohols konnte auch durch Aluminium ersetzt werden, doch zersetzte sich die Verbindung im Vacuum vollständig. Die Aluminiumalkoholate sind feste, nicht krystallinische, grauweisse Körper und werden mehr oder weniger leicht beim Erhitzen unter gewöhnlichem Luftdrucke zersetzt, nur das Methylat destillirt vollständig bei vermindertem Luftdrucke über und bleibt eine Zeit lang in überschmolzenem Zustande. (Chem. News. **42.** 267. 26. [18.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

P. Melikoff, Ueber die *Bildung der α- und β-Chlormilchsäuren.* Nachträgliche Bemerkung zu **80.** 393. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2153—55. 13. Dec. [18. Nov.] 1880. Odessa.)

L. Claisen und **E. Moritz,** Ueber *Propionylameisensäure.* Durch Erhitzen von Propionylchlorid mit Cyansilber auf 100° entsteht Propionylcyanid (neben Dipropionyldicyanid, Blausäure etc.), welches durch Behandlung mit rauchender Salzsäure in Propionylameisensäure übergeht, und von dieser wurden das Silber- und das Bariumsalz dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2121—23. 13. Dec. [18. Nov.] 1880. Bonn.)

Aug. Kekulé und **R. Anschütz,** Ueber Tanatar's *Dioxyfumarsäure.* Die Vff. zeigen, dass dieselbe identisch mit der Traubensäure ist. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2150—52. 13. Dec. [22. Nov.] 1880. Bonn.)

A. Terreil, Ueber die *Phytolaccasäure.* In den Früchten von Phytolacca Kaempferi und Phytolacca decandra, hat der Vf. eine Säure aufgefunden, der er obigen Namen giebt. Die Art und Weise, wie man sie aus den Früchten darstellt, beschreibt er eingehend. Die Säure ist unkrystallisirbar und lässt sich vollständig eintrocknen ohne sich zu verändern; sie bildet dann einen durchscheinenden gummiartigen Syrup von gelblichbrauner Farbe; sie ist nicht zerfliesslich, sehr leicht löslich in Wasser und starkem Alkohol, sehr wenig in Aether. Die wässerige Lösung röthet Lackmus stark, sie kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt werden, wenn man aber vorher etwas Salzsäure oder Schwefelsäure zusetzt, so verwandelt sie sich in eine gallertartige Masse. In verdünnten Alkalien und in Ammoniak löst sich die gallertartige Säure leicht, wird aber durch Säuren wieder daraus gefällt. Die freie Phytolaccasäure fällt weder Silbernitrat, noch Chlorbarium, noch Kalksalz, beim Sieden aber reducirt sie das Silbersalz. Ihre Alkalisalze sind unkrystallisirbar. Wird sie mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak gesättigt, so giebt sie beim Eindampfen ein Salz, welches, wenn man es wieder in Wasser auflöst, sauer reagirt. Diese Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichen, in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag. Sie fällt Chlorbarium nur bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniak, Kalksalz aber auch selbst in diesem Falle nicht. Das lösliche Bleisalz, welches man durch Fällung von basisch essigsaurem Blei erhält, enthält 44,55 p. c. Blei, was nahezu die Zahl 130 für das Aequivalent der Phytolaccasäure giebt, wenn man sie als einbasisch, oder 260, wenn man sie als zweibasisch betrachtet; letzteres erscheint wegen der saueren Reaction des in den Früchten der Pflanzen enthaltenen Kalisalzes zulässig. (C. r. **91.** 856—58 [22. Nov. 1880.)

N. Menschutkin, *Einfluss der Isomerie der Alkohole und Säuren auf die Bildung zusammengesetzter Aether.* VI. *Die Aetherification mehratomiger Alkohole.* (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 309—27. Oct. 1880. St. Petersburg.)

Oechsner de Coninck, Ueber die *Darstellung des Aethylvinylcyanids.* 280 g secundäres Butyljodid wurden mit 700 g des Doppelsalzes $HgCy_2 + KCl$ gemischt, wobei sich bei gewöhnlicher Temperatur Quecksilberjodid abschied. Um die Reaction zu vervollständigen, erhitzte man im Wasserbade einige Tage lang; die sich entwickelnden Gase wurden in Brom aufgefangen. Nach einer gewissen Zeit bildeten sich zwei Schichten, eine feste und eine flüssige. Der feste Körper bestand aus Bromcyan, die flüssige Schicht enthielt ein organisches Bromid. Diese Verbindung wurde rectificirt, wobei man 90 g Methylallylbromid, bei 156—59° siedend, erhielt. Der feste Rückstand wurde dann im Oelbade auf 250° erhitzt, und hierbei condensirte sich in der Vorlage eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, welche stark nach Blausäure und nach Carbylamin roch. Nach Beendigung der Operation blieb in dem Ballon eine feste Masse. Der Inhalt der Vorlage wurde von neuem destillirt, doch erhielt man nur Butylen und Blausäure mit einer sehr geringen Menge einer bei 100—130° siedenden Flüssigkeit, welche nicht eine Spur von Cyanid enthielt. Es folgt hieraus, dass unter den angegebenen Bedingungen das secundäre Aethylvinylcyanid, $CH_3—CH_2—CH.Cy—CH_3$, dessen Bildung man erwartet hatte, nicht entsteht, sondern sich in symmetrisches Dimethyläthylen und in Blausäure spaltet nach der Gleichung:

$$CH_3—CH_2—CH.Cy—CH_3 = HCy + CH_3—CH = CH—CH_3.$$

Da das secundäre Butyljodid (Aethylvinyljodhydrat), welches als Ausgangspunkt für diese Operationen diente, als Derivate des Aethyläthylen $CH_3 — CH_2 — CH = CH_2$ aufzufassen ist, so ist durch die Versuche die isomere Umwandlung des letzteren in symmetrisches Dimethyläthylen bewirkt. (Bull. Par. [N. S.) **34.** 633—34. 5. Dec. 1880. Paris, Soc. chim.)

M. Conrad, *Synthese der Zimmtsäure und Phenylmilchsäure aus Malonsäureester.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 2159—61. 13. Dec. [20. Nov.] 1880. Aschaffenburg.)

E. Frankland und **C. C. Graham,** Ueber die *Einwirkung von Zinkäthyl auf Cyan.* Das Zinkäthyl absorbirt rasch Cyan und verwandelt dasselbe zuletzt in eine feste Masse. Diese wurde auf 120° in einem Oelbade erhitzt und gab eine farblose Flüssigkeit, welche von Spuren Zinkäthyl befreit und nochmals destillirt wurde. Sie siedete sodann bei 96°

und ergab bei der Analyse die Formel C_3H_5N und besass alle Eigenschaften des *Propionitrils.* Der feste Rückstand, der nach der Destillation hinterblieb, bestand zur grössten Menge aus Cyanzink. Die Reaction ist folgende:

$$2\,CNCN = Zn(C_2H_5)_2 = 2\,C_2H_5(CN) + Zn(CN_2).$$

Es ist bei dieser Reaction zu beachten, dass zugleich eine Trennung von Kohlenstoff und Kohlenstoff und eine Verbindung von Kohlenstoff und Kohlenstoff statt hat. (Chem. News. **42.** 242. 12. [4.] Nov. 1880. London.)

Edward Renouf, Ueber das *Dimethylhydrazin.* Der Vf. hat auf Anregung von Emil Fischer eine weitere Bearbeitung dieses Hydrazins unternommen und verschiedene Verbindungen desselben, darunter auch Tetramethyltetrazon dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2169—74. 13. Dec. [25. Nov.] 1880. München.)

Ad. Claus und **P. Himmelmann,** *Zur Kenntniss des Chinolins.* Die Vff. theilen Thatsachen mit, welche mit der üblichen Auffassung des Chinolins nicht in Einklang zu bringen sind. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2045—48. 22. [9.] Nov. 1880. Freiburg i. Br.)

C. Böttinger, Ueber eine *Synthese des Chinolins.* Man erhält dasselbe, wenn man ein inniges Gemisch von salzsaurer Aniluvitoninsäure und Natronkalk der trocknen Destillation unterwirft. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2165—66. 13. Dec. [20. Nov.] 1880. München.)

Kleine Mittheilungen.

Zusammensetzung einiger Metalllegirungen. Als Hartloth benutzt man reines Kupfer, welches wohl schwer schmelzbar, aber sehr haltbar ist.

	Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Antimon
Leichter schmelzbares Hartloth giebt	50	—	50	—	—
Noch leichter schmelzbares	50	0,5	50	2	—
Weichloth, sehr haltbares, giebt	—	3	—	1	—
" " "	—	3	—	2	—
Sehr leicht schmelzbares, giebt	—	3	—	5	—
" " "	—	1	—	1	—
Metallcompositionen:					
Messingblech und Draht gewöhnlich	70	—	30	—	—
" " "	64,8	0,4	32,8	2	—
Blassgelbes Messing	66,6	—	33,3	—	—
Tombak	83,4	—	16,6	—	—
Rothguss	91	—	9	—	—
Glockenguss	80	—	20	—	—
Kanonengut und Medaillenbronce	90	10	—	—	—
Zapfenlagerschalen, weiche	82	16	2	—	—
" harte	22,2	33,3	—	—	44,4
Metall für Ventile und Kolbenringe	80	16	—	1,25	—
Hartguss	5	—	85	—	10
"	5,5	14,5	80	—	—
"	2	80	—	—	18
" weiss, spröde	13,3	73,3	—	—	13,3

(Maschin.-Constr.; Ind.-Bl. **17.** 320. 2. Sept. 1880.)

Production der Bergwerke und Salinen des preussischen Staates im Jahre 1878 in den 5 Ober-Bergamtsbezirken: Breslau, Halle, Dortmund, Bonn und Clausthal.

Producte	Menge der Production Ctr.	Werth der Production Mk.
I. Bergwerksproduction.		
1. Mineralkohlen und Bitumen.		
a. Steinkohlen	753 492 952	174 892 805
b. Braunkohlen	185 567 072	28 795 406
c. Graphit	—	—
d. Asphalt	520 000	260 000
e. Erdöl	934	13 050
Summe 1	939 580 058	203 961 261
2. Mineralsalze.		
a. Steinsalz	2 857 136	851 568
b. Kainit	823 614	547 832
c. Andere Kalisalze	6 139 900	2 572 345
d. Bittersalze (Kieserit, Glaubersalz etc.) .	100	30
e. Boracit	1 400	26 248
Summe 2	9 822 150	3 998 023
3. Erze.		
a. Eisenerze	63 061 814	19 954 423
b. Zinkerze	11 785 090	8 042 276
c. Bleierze	2 752 410	17 456 106
d. Kupfererze	7 831 056	9 737 342
e. Silber- und Golderze	45	36 135
f. Zinnerze	—	—
g. Quecksilberze	285	405
h. Cobalterze	984	12 295
i. Nickelerze	2 862	11 352
k. Antimonerze	599	3 688
l. Arsenikerze	12 322	61 610
m. Manganerze	100 110	156 940
n. Wismutherze	—	—
o. Uranerze	—	—
p. Wolframerze	—	—
q. Schwefelkies	2 008 539	1 094 180
r. Sonstige Alaun- und Vitriolerze . .	301 175	23 910
Summe 3	87 857 291	56 590 662
Summe I	1 037 260 399	264 549 946
II. Gewinnung von Salzen aus wässeriger Lösung.		
1. Kochsalz (Chlornatrium) . . .	4 614 610	5 504 928
2. Chlorkalium	640 130	3 337 835
3. Chlormagnesium	50 100	80 150
4. Schwefelsaure Alkalien:		
a. Glaubersalz	364 835	1 127 881
b. Schwefelsaures Kali . . .	199 977	847 927
c. Schwefelsaure Kalimagnesia . .	11 950	8 225
5. Schwefelsaure Magnesia . . .	183 406	56 706
6. Schwefelsaure Erden;		
a. Schwefelsaure Thonerde . . .	46 845	323 363
b. Alaun	58 154	417 476
Summe II	6 170 007	11 704 491

(Ztschr. Berg-, H.- und Sal.-W.; B.-H.-Z. **39.** 443. Anf. Dec. 1880.)

Zum Nachweise der Blausäure bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, *von* E. Ludwig und J. Mauthner. Der Aufsehen erregende Vergiftungsfall, dem vor kurzem

der Briefträger Hittmann zum Opfer fiel, hatte, wie sich von selbst versteht, eine gerichtlich-chemische Untersuchung zur Folge, mit welcher wir als beeidete Gerichtschemiker von dem k. k. Landesgerichte in Wien betraut wurden. Wir erhielten sofort nach der von Herrn Prof. HOFMANN vorgenommenen Obduction den Magen sammt dessen Inhalt, ferner von Seite des Gerichtes ein Trinkglas und eine Flasche mit wenig flüssigem Inhalt, welche eine mit „Syrmier Sliwowitz“ bedruckte Vignette trug, zur Untersuchung. Da bei der Obduction durch den Geruch durch die Kupferguajakprobe, sowie endlich durch die anatomischen Veränderungen die Gegenwart von Cyankalium mit ziemlicher Sicherheit constatirt war, so konnten wir die Untersuchung sofort auf Blausäure, resp. Cyankalium richten. Ueber die Untersuchungsobjecte ist Folgendes zu bemerken: Der Mageninhalt repräsentirte eine blutig gefärbte schleimige Flüssigkeit im Gewichte von 155 g, die Reaction war deutlich alkalisch, der Geruch erinnerte entschieden an Blausäure.

Das Trinkglas, welches ungefähr 200 ccm fasste, enthielt am Boden eine dünne Schicht gelb gefärbter klebriger Substanz, welche einzelne krystallinisch-körnige Ausscheidungen erkennen liess. Im Ganzen sah diese Masse aus wie eine eingetrocknete Zuckerlösung, in welcher einzelne Zuckerkrystalle sich abgeschieden haben. Auf Zusatz von Wasser löste sich dieser spärliche Inhalt des Glases auf, die Lösung war geruchlos, sie reagirte stark alkalisch und zeigte deutliche Kaliumreaction.

Die grüne Liqueurflasche, welche ungefähr $^1/_4$ l Rauminhalt besass, enthielt einen Rest gelblicher Flüssigkeit im Gewichte von 1,57 g. Dieselbe roch entschieden nach Blausäure, reagirte alkalisch und enthielt viel Kalium.

Die Blausäure, resp. die giftigen Metallcyanide werden bekanntlich nachgewiesen, indem man die Untersuchungsobjecte mit Weinsäure sauer macht, hierauf der Destillation unterwirft und im Destillat die Blausäure durch ein oder mehrere der characterischen Reactionen (gewöhnlich Berlinerblau- oder Rhodanreaction) nachweist. Für den Fall einer quantitativen Bestimmung empfiehlt es sich, das Destillat behufs Entfernung der hier störend wirkenden Salzsäure (von der immerhin etwas vorhanden sein könnte) über Borax zu rectificiren.

Man darf nicht vergessen, dass durch jede Destillation die Menge der Blausäure verringert wird, denn es ist ja bekannt, dass wässerige Blausäure sich allmälig bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt; viel rascher erfolgt diese Zersetzung in der Kochhitze. Das Vorhandensein von Blausäure in dem auf die beschriebene Art erhaltenen Destillate ist jedoch nur dann für die Gegenwart der Blausäure oder eines *giftigen* Metallcyanides in dem Untersuchungsobjecte beweisend, wenn man die Gegenwart von gelbem Blutlaugensalz ausgeschlossen hat, welches die Wirkung der giftigen Cyanide nicht besitzt. Denn auch dieses Salz giebt, wie von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden ist, mit ganz verdünnten Mineralsäuren, ja selbst mit Weinsäure destillirt, ein blausäurehaltiges Destillat. Es wird meistens der Fall, dass ein Untersuchungsobject gelbes Blutlaugensalz oder gar ein Gemenge von gelbem Blutlaugensalz und Cyankalium enthalten könne, als so unwahrscheinlich hingestellt, dass man leicht versucht sein könnte, die *unbedingt nothwendige* Vorprüfung auf gelbes Blutlaugensalz zu unterlassen. OTTO nennt ein solches Vorkommen einen kaum denkbaren Fall (Anl. zur Ausmittelung der Gifte, 4. Aufl. 14). Wie wichtig es aber doch ist, die Prüfung auf gelbes Blutlaugensalz vor dem Abdestilliren der Blausäure vorzunehmen, hat der Fall bewiesen, den wir eben beschreiben.

In allen drei Untersuchungsobjecten, nämlich im Mageninhalt, in dem Liqueur, endlich in der Lösung des Trinkglasinhaltes erhielten wir nach dem Ansäuern sowohl durch eine Lösung von Eisenchlorid einen intensiv blauen Niederschlag von Berliner-Blau, als durch Kupfervitriol die characteristische rothbraune Fällung von Ferrocyankupfer. Nach diesem Befunde mussten wir selbstverständlich die Abscheidung und den Nachweis der Blausäure so modificiren, wie es die Gegenwart von gelbem Blutlaugensalz erheischt, weil wir sonst aus einem oder dem anderen Objecte Blausäure erhalten hätten, in dem gar kein Cyankalium mehr vorhanden war, wie z. B. in dem Trinkglase, oder weil wir zum mindesten aus den Objecten, die noch Cyankalium enthielten, bei der quantitativen Analyse ein zu grosses Resultat erzielt hätten. Es wurden die zu untersuchenden Flüssigkeiten schwach angesäuert, mit Eisenchlorid vorsichtig ausgefällt, nach gehörigem Absetzen des entstandenen Berliner-Blaues filtrirt und das Filtrat unter Zusatz von Weinsäure destillirt.

Der Mageninhalt, sowie der Liqueur lieferten auf diese Weise Destillate, die deutlich nach Blausäure rochen und die characteristischen Reactionen der Blausäure deutlich gaben. Dagegen enthielt das Destillat, welches der Trinkglasinhalt geliefert hatte, *nicht die leiseste* Spur von Blausäure. Dass in dem Trinkglase eine Flüssigkeit vorhanden gewesen war, die eben solches Cyankalium enthielt wie der Liqueur und der Mageninhalt, geht aus der alkalischen Reaction und dem Vorhandensein von gelbem Blutlaugensalz hervor. Das Cyankalium war eben bei der lange dauernden Berührung mit der feuchten Luft zersetzt worden und hatte kohlensaures Kalium zurückgelassen.

Bei der quantitativen Analyse ergab sich der Cyankaliumgehalt (aus dem gewonnenen Cyansilber berechnet) für den ganzen Mageninhalt von 155 g nur zu 0,024 g, der Liqueur repräsentirte eine fast 0,6 procent. Cyankaliumlösung.

Dieser Fall ist also insofern lehrreich geworden, als er zeigt, dass man bei der Untersuchung auf Blausäure es nie unterlassen darf, auf Ferrocyanverbindungen und ähnliche nicht giftige Cyanide zu prüfen, die bei der Destillation mit Säuren Blausäure liefern. Wäre in unserem Falle die Abscheidung der Ferrocyanverbindung vor der Destillation nicht erfolgt, so wäre erstens aus dem Trinkglasinhalt bei der Destillation Blausäure erhalten, und aus dieser auf die Gegenwart von Cyankalium geschlossen worden, welches thatsächlich nicht mehr vorhanden war, und zweitens wären unsere quantitativen Bestimmungen zu hoch ausgefallen. Bei gerichtlichen Untersuchungen sind aber absolute Sicherheit und Präcision unerlässlich. Es lag nahe, zu vermuthen, dass das in unseren Untersuchungsobjecten enthaltene Ferrocyankalium eine Verunreinigung des angewendeten Giftes sei. Diese Vermuthung hat sich als richtig herausgestellt. Bekanntlich hat sich der Mörder des Briefträgers Hittmann am Tage nach dem Verbrechen durch Cyankalium selbst getödtet. Bei der polizeilichen Erhebung wurde ein nur theilweise geleertes Fläschchen mit festem Cyankalium vorgefunden; dieses Präparat, welches uns das k. k. Landesgericht zur Verfügung gestellt hat, enthält in der That sehr beträchtliche Mengen von gelbem Blutlaugensalz. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass ein solches Vorkommen von gelbem Blutlaugensalz, wenigstens in den besseren Handelssorten des Cyankaliums selten sein dürfte, denn bei der Prüfung mehrerer Sorten von Cyankalium, die aus den renommirten chemischen Fabriken bezogen waren, konnten wir nicht die Spur von gelbem Blutlaugensalz nachweisen. (Wien. Medic. Bl.; als Sep.-Abdr. von den Vff. eingesandt.)

Zur Bestimmung des Anhydridgehaltes der rauchenden Schwefelsäure, von Clemens Winkler. Eine gewogene Menge der Säure wird in Wasser gelöst und dann mit Normalkali titrirt. Zur Probenahme muss die zu untersuchende Säure zunächst verflüssigt werden. Bei krystallisirter Schwefelsäure oder einem theilweise erstarrten Oleum geschieht dies durch allmälige Erwärmung in einem geschlossenen Gefässe auf etwa 30°. Bei Blechtrommeln wird das in der Mitte des Deckels befindliche Verschlussplättchen mit einem heissen Löthkolben entfernt und hierauf die runde Einfüllöffnung sogleich mit einem Uhrglase bedeckt, so dass beim nachherigen Erwärmen keine Spannung in dem Gefässe eintreten kann, während andererseits auch der durch Verdampfen entstehende Verlust unbedeutend ist. Beim Einschmelzen der Handelsproducte, die in ihrer Zusammensetzung dem reinen Anhydrid nahe kommen, zeigt sich die schon von R. Weber (Pogg. Ann. **159.** 313) untersuchte Erscheinung, dass sich nur ein Theil der Masse verflüssigt, während der Rest das Ansehen durchfeuchteter Baumwolle annimmt und nicht vollkommen schmilzt. Da nun aber nach Winkler kein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung des verflüssigten und des starr gebliebenen Theiles besteht, so entnimmt man die Probe nur dem ersteren.

Das Abwägen der Probe geschieht in einem kleinen, leichten, dünnwandigen Fläschchen mit gut eingeriebenem Stöpsel. Von dem gewöhnlichen schwach rauchenden Oleum des Handels bringt man zu diesem Zwecke vorsichtig mittels einer Pipette etwa 10 ccm in das Gläschen, wiegt, giesst die Säure in dünnem Strahl in kaltes Wasser, spült mit Wasser nach, füllt zu 250 ccm auf und titrirt hiervon 25 ccm mit Normalkali. Anhydrid oder daran reiche Säuregemische müssen zunächst mit gewöhnlicher Schwefelsäure versetzt werden, da bei ihrer directen Einführung in Wasser Verluste durch Verdampfen oder Spritzen entstehen würden. Man pipettirt zunächst 10—15 ccm Schwefelsäure von genau bekanntem Gehalt in das tarirte trockne Stöpselfläschchen, wiegt, hebt dann mittels einer reinen, passend mit einer Wasserluftpumpe verbundenen, erwärmten Pipette 5—10 ccm der verflüssigten Probe ab und lässt diese ebenfalls in das Fläschchen ausfliessen, wobei man darauf zu achten hat, dass die Ausflussspitze der Pipette weder den Hals des Gefässes berührt, noch in die vorher bereits abgewogene Säure eintaucht. Hierauf wird der Stöpsel aufgesetzt und die Mischung beider Säuren durch gelindes Umschwenken bewirkt, wobei beträchtliche Erhitzung eintritt. Nach erfolgter Abkühlung ergiebt eine zweite Wägung die Menge der zur Untersuchung verwendeten Substanz. Diese wird wie vorhin in kaltem Wasser gelöst und dann titrirt.

Zur Gehaltsbestimmung von Säuregemischen, welche bei mittlerer Temperatur noch flüssig bleiben, hat Vf. folgende Tabelle angegeben, welche das spec. Gew. und den Gesammtgehalt an Schwefelsäureanhydrid und Wasser (nach alter Anschauung), den Gehalt an SO_3 neben Säure von 66° B. und den an abdestillirbarem Anhydrid neben eigentlicher Schwefelsäure angiebt. Um mittels Senkwagen auch das spec. Gew. von Säuregemischen, welche beim Stehen Krystalle von Pyroschwefelsäure absetzten, ja von der Pyroschwefelsäure selbst bestimmen zu können, werden dieselben durch Erwärmen vollkommen verflüssigt, worauf man sie in einen Cylinder giesst, das Aräometer einsenkt, nun abkühlen lässt und abliest, bevor die Krystallisation eintritt.

(Siehe Tabelle nächste Seite.)

Spec. Gew. bei 20°	Gehalt an		Gehalt an		Gehalt an		
	SO_3	H_2O	SO_3	Schwefels. von 66° B.	abdestillirbar. Anhydrid (SO_3)	Monohydrat H_2SO_4	Wasser
1,835	75,31	24,69	—	100,00	—	92,25	7,75
1,840	77,38	22,62	8,39	91,61	—	94,79	5,21
1,845	79,28	20,72	16,08	83,92	—	97,11	2,89
1,850	80,01	19,99	19,04	80,96	—	98,01	1,99
1,855	80,95	19,05	22,85	77,15	—	99,16	0,84
1,860	81,84	18,16	26,45	73,55	1,54	98,46	—
1,865	82,12	17,88	27,57	72,43	2,66	97,34	—
1,870	82,41	17,59	28,76	71,24	4,28	95,76	—
1,875	82,63	17,37	29,95	70,05	5,44	94,56	—
1,880	82,81	17,19	30,38	69,62	6,42	93,58	—
1,885	82,97	17,03	31,03	68,97	7,29	92,71	—
1,890	83,13	16,87	31,67	68,23	8,16	91,84	—
1,895	83,43	16,66	32,52	67,48	9,34	90,66	—
1,900	83,48	16,52	33,09	66,91	10,07	89,93	—
1,905	83,57	16,43	33,46	66,54	10,56	89,44	—
1,910	83,73	16,27	34,10	65,91	11,43	88,57	—
1,915	84,08	15,92	35,52	64,48	13,33	86,67	—
1,920	84,56	15,44	37,27	62,73	15,95	84,05	—
1,925	85,06	14,94	39,49	60,51	18,67	81,33	—
1,930	85,57	14,43	41,56	58,44	21,34	78,66	—
1,935	86,23	13,77	44,23	55,77	25,65	74,35	—
1,940	86,78	13,22	46,46	53,54	28,03	71,97	—
1,945	87,13	12,87	47,88	52,12	29,94	70,06	—
1,950	87,41	12,59	49,01	50,99	31,46	68,54	—
1,955	87,65	12,35	49,98	50,02	32,77	67,23	—
1,960	88,22	11,78	52,29	47,71	35,87	64,13	—
1,965	88,92	11,08	55,13	44,87	39,68	60,32	—
1,970	89,83	10,17	58,81	41,19	44,64	55,36	—

Um schliesslich die Menge der in der rauchenden Schwefelsäure vorhandenen schwefligen Säure zu bestimmen, mischt man eine passend abgemessene Menge der zu untersuchenden Säure mit doppeltem Maasstheil reiner Schwefelsäure und lässt das erkaltete Gemisch unter einer grösseren Menge ausgekochten und wieder erkalteten Wassers ausfliessen, rührt langsam um und titrirt mit Kaliumpermanganat. (Chem. Ind. 194. 1880; Pol. J. **237.** 306—8. Mitte August 1880.)

Ernährung der niederen Pilze durch Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen und durch Mineralstoffe, von C. v. Nägeli. Pasteur hat Liebig gegenüber zuerst nachgewiesen, dass niedere Pilze ihren Kohlenstoff und Stickstoffbedarf nicht allein aus eiweissartigen Substanzen, sondern auch aus einfachen zusammengesetzten Körpern, wie weinsaures Ammoniak, entnehmen, also eine Synthese von Eiweiss in ähnlicher Weise wie die grünen Pflanzen bewirken können, doch sind systematische Untersuchungen über die Frage, welche Substanzen zur Ernährung der Pilze geeignet, noch nicht angestellt. Ungeeignet sind hierzu, wie Vf. von vornherein bemerkt, giftige und schwerlösliche Substanzen.

Bezüglich des Stickstoffes gelangt Vf. zu dem Resultate, dass die Pilze ihn zu entnehmen vermögen aus allen Amiden und Aminen, allen Ammoniaksalzen und einige der Pilze auch aus salpetersauren Salzen. Einige der Amidverbindungen können zugleich als Kohlenstoffquelle dienen, so Acetamid, Methylamin, Asparagin, Leucin, andere, wie Oxamid und Harnstoff, nur als N-Quelle; nur muss man sich dabei durch negative Resultate nicht täuschen lassen, die auf unrichtig gewählter Concentration beruhen können. Die Salpetersäure ist für Sprosspilze nicht geeignet, sie sind übrigens in jedem Falle vor der Assimilation in Ammoniak übergeführt. Freier Stickstoff kann nicht assimilirt werden, ebensowenig der Stickstoff aus Cyanverbindungen. Allgemein ausgedrückt, wird der Stickstoff am leichtesten assimilirt, wenn er als NH_2 vorhanden ist, weniger leicht, wenn er nur mit einem Wasserstoffatom verbunden ist, noch weniger leicht, wenn er als NO ohne H vorkommt, gar nicht, wenn er mit anderen Elementen als H und O verbunden ist.

Was die Quellen des Kohlenstoffes betrifft, so kann derselbe aus einer grosser Menge von organischen Verbindungen aufgenommen werden, wobei zu bemerken ist, dass für Schimmelvege-

tation die Lösungen beträchtlich sauer, für Spaltpilzvegetationen ziemlich alkalisch sein dürfen. Bei Zutritt von Sauerstoff ernähren fast alle Kohlenstoffverbindungen, mögen sie sauer, indifferent oder alkalisch sein, sofern sie in Wasser löslich und nicht allzu giftig sind. Die stark saure Reaction muss durch unorganische Base, zu stark alkalische durch eine unorganische Säure abgestumpft werden. Es giebt indessen auch organische Verbindungen, welche „ernährungsuntüchtig“ sind, so Cyan, Harnstoff, Ameisensäure, Oxalsäure, Oxamid; im Allgemeinen scheint der Kohlenstoff der Assimilation unfähig zu sein, wenn er mit keinem H-Atom zusammenhängt. Die „Ernährungstüchtigkeit“ der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen ist eine ausserordentlich verschiedene. Sie hängt einerseits mit der chemischen Constitution zusammen: es lässt sich annehmen, dass die bessere Ernährungstüchtigkeit von Leucin z. B. gegenüber dem Methylamin darauf beruht, dass das Leucin sechs mit einander verbundene Kohlenstoffatome enthält, das Methylamin nur ein C-Atom. Die Gruppirung der sechs C-Atome steht den Verbindungen, welche die Pilze bei der Assimilation bilden, jedenfalls näher, als zwei oder gar nur ein C-Atom enthaltende Gruppen (im Uebrigen vergl. das Orig.)

Ausser der chemischen Constitution kommt aber jedenfalls noch die Leichtigkeit des Zerfalles der Verbindung in Frage. Nach den Versuchen vom Vf. ergiebt sich für die Ernährungstüchtigkeit bezüglich des C folgende Reihe: 1. Die Zuckerarten, 2. Mannit, Glycerin, Leucin, 3. Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Asparagin, 4. Essigsäure, Aethylalkohol, Chinasäure, 5. Benzoësäure, Salicylsäure, Propylamin, 6. Methylamin, Phenol.

Ein besonderes Interesse hat auch wegen ihrer practischen Verwerthbarkeit die Frage nach denjenigen Substanzen, resp. Gemischen, welche gleichzeitig die Kohlenstoff- und Stickstoffquelle enthalten. In dieser Beziehung lässt sich folgende Scala aufstellen: 1. Eiweiss (Pepton) + Zucker, 2. Leucin + Zucker, 3. weinsaures Ammoniak oder Salmiak + Zucker, 4. Eiweiss (Pepton), 5. Leucin, 6. weinsaures Ammoniak, bernsteinsaures Ammoniak, Asparagin, 7. essigsaures Ammoniak.

Die folgenden Auseinandersetzungen beziehen sich auf die Fehlerquellen der Versuche und die Vermeidung derselben, sowie auf die näheren Bedingungen bei Anstellung der Versuche, überhaupt die complicirenden Vorgänge: Oxydation und Gährung und deren Einfluss; es schliesst sich hieran eine Kritik der Versuche von A. Mayer, über die Ernährung der Hefezellen und die Beschreibung einer grossen Zahl von Culturversuchen mit verschiedenen Substanzen zum Zwecke der Feststellung der „Ernährungstüchtigkeit“ derselben. Es muss in dieser Beziehung auf das Original verwiesen werden. Hervorgehoben sei hier das Verfahren, das nach dem Vf. allein zu reinen Schimmelpilzculturen führt: Ein mit Blase zugebundenes Glas, welches die Nährflüssigkeit enthält und durch Erhitzen auf 120° pilzfrei gemacht, die Blase dann mit Schimmelpilzen bestreut und nur so lange durch Bedecken mit einer Glasglocke feucht gehalten, bis die Schimmelpilze durch die Blase hindurch und längs der Glaswandung in die Flüssigkeit hinuntergewachsen sind. Die Schimmelvegetation enthält keine Spur von Spaltpilzen oder Sacharomyceszellen.

2. Die Pilze bedürfen wie die übrigen Pflanzen gewisser mineralischer Stoffe, und zwar Schwefel, Phosphor, Kalium (oder Rubidium oder Caesium) und Calcium (oder Barium oder Strontium), während die chlorophyllhaltigen Pflanzen Calcium und Magnesium zugleich und ausserdem noch Chlor, Eisen und Silicium brauchen. Da die Mengen, die hierzu erforderlich, sehr gering sind, so kann es bei Versuchen, die nicht mit der grössten Vorsicht angestellt sind, leicht scheinen, als sei der eine oder andere dieser Stoffe entbehrlich. Den Schwefel entnehmen die Pilze den Albuminaten, wenn ihnen diese als Nahrung zugänglich sind, sie können sich denselben auch aus Schwefelsäure aneignen und eben so gut aus schwefeliger und unterschwefeliger Säure. Die Quantität des erforderlichen Schwefels ist so ausserordentlich gering, dass Pilzculturen auch in Flüssigkeiten gedeihen, denen keine Schwefelverbindung absichtlich zugesetzt ist. Das Kalium kann durch Rubidium oder Caesium, nicht aber durch Natrium oder Ammonium und auch nicht durch die Erdalkalien ersetzt werden. Calcium kann durch Magnesium und auch durch Barium und Strontium ersetzt werden, nicht aber — wie es scheint — durch Kalium.

Zum Schlusse bespricht Vf. den erforderlichen absoluten und relativen Gehalt von Nährlösungen an ungemischten Substanzen. In der Pasteur'schen Lösung erscheint der Aschengehalt relativ zu hoch, ebenso für die meisten Fälle der Zuckergehalt, und es fehlen die Sulfate. Vf. empfiehlt folgende Modification als für die meisten Culturversuche geeignet: Wasser 100 g, Zucker 3 g, weinsaures Ammoniak 1 g, mit Phosphorsäure neutralisirte Asche von Erbsen- oder Weizenkörnern (weniger gut Cigarrenasche) 0,4 g oder Hefenasche in etwas geringerer Menge. Die Cohn'sche Nährflüssigkeit erklärt Vf. für zu kohlenstoffarm und zu salzreich. Als Normalnährflüssigkeiten speciell für Spaltpilze empfiehlt Vf. folgende drei Mischungen: I. Wasser 100 g, weinsaures Ammoniak 1 g, neutrales phosphorsaures Kali (K_2HPO_4) 0,1 g, schwefelsaure Magnesia ($MgSO_4$) 0,02 g, Chlorcalcium ($CaCl_2$) 0,01 g. (Ob die Salze mit Krystallwassergehalt oder wasserfrei gemeint sind, hat Vf. nicht ersehen können.) — II. Wasser 100 g, Eiweisspepton 1,0 g, K_2HPO_4 0,2 g, $MgSO_4$ 0,04 g, $CaCl_2$ 0,02 g. — III. Wasser 100 g. Rohrzucker 3,0 g, weinsaures Ammoniak 1,0 g, Mineralstoffe wie in II.

In diesen 3 Lösungen können die Salze durch kalireiche Asche ersetzt werden (Erbsen, *Weizen, weniger gut Cigarren*): I. erfordert 0,2 g, II. und III. 0,4 g Asche. Aus III. wird so

die oben erwähnte modificirte PASTEUR'sche Lösung. — Manche, namentlich Krankheitspilze gedeihen besser in Lösungen von II. und III., die auf $^2/_3$ oder $^1/_2$ verdünnt sind. (Sitzungsb. d. Münchn. Acad.; Med. C.-Bl. **18.** 626—29. 1880.)

Lupinenkrankheit der Schafe, von JULIUS KÜHN. Die im landwirthschaftlichen Institute zu Halle ausgeführten Versuche haben ergeben, dass es durch reichliche Verabreichung der in den Lupinenkörnern vorkommenden Alkaloïdsubstanzen wohl möglich ist, das Leben der Schafe zu gefährden, dass aber derartig erkrankte oder gestorbene Thiere nicht die geringste Spur der für die „Lupinose" characteristischen Gelbsucht erkennen lassen. Dagegen wurde nachgewiesen, dass ein durch Glycerin extrahirbarer Stoff in solchem Lupinenfutter vorkommt, welches erfahrungsmässig Lupinose hervorruft und auch bei den hiesigen Versuchen das Absterben von Thieren mit allen Symptomen der Gelbsucht veranlasste. Ueber die Natur dieses Stoffes müssen weitere Untersuchungen noch näheren Aufschluss bringen, schon jetzt ist aber ein für die Praxis ausserordentlich wichtiges Resultat gewonnen: es wird die Wirkung jenes schädlichen Stoffes durch das Dämpfen der Lupinen aufgehoben! Diese Operation ist mit den Lupinenkörnern leicht auszuführen, kann dagegen nicht wohl Anwendung finden bei den grossen Massen, welche als Lupinenheu oder als halbreife Lupinen zur Verwendung kommen. Hierfür glaube ich nun einen, wie mir scheint, recht bedeutsamen Vorschlag machen und ihn zur möglichst vielseitigen Prüfung empfehlen zu sollen. Es dürfte nämlich der verderblich wirkende, wahrscheinlich zu den Fermentkörpern gehörige Stoff in demselben Maasse, wie durch Dämpfen, so auch durch den Selbsterhitzungsprocess zerstört werden, der bei der Braunheubereitung eintritt. Daher wäre es in hohem Grade erwünscht, wenn in denjenigen Wirthschaften, in welchen bisher das Auftreten der Lupinose regelmässig beobachtet wurde, Versuche mit dieser Erntemethode, wenn auch nur in mässigem Umfange, gemacht würden. Werden die übrigen Lupinen in gewöhnlicher Weise behandelt, so lässt sich später bei einer Abtheilung der Herde leicht constatiren, ob das Braunheu günstiger in seiner Wirkung sich zeigt, als das in üblicher Weise geerntete Lupinenfutter. Für die Ausführung derartiger Versuche ist zu berücksichtigen, dass die Braunheubereitung an sich immerhin nicht leicht durchführbar ist, weil das Gelingen der Operation von dem angemessenen Feuchtigkeitsgrade abhängt, in welchem das Futter zusammengebracht wird, und dieser erst durch die Erfahrung erprobt werden muss. Sodann gilt es aber auch in dem vorliegenden Falle, ein möglichst intensives Brennen zu bewirken, dass bei noch unzureichender Erfahrung leicht anstatt der normalen Umsetzungsprocesse ein Verkohlen oder wohl gar Verbrennen der Masse herbeiführen kann. Aber diese Bedenken dürfen bei der eminenten Bedeutung der Sache von der Ansführnng derartiger Versuche nicht abhalten. Bewährt sich das Verfahren, dann werden schon bald die Regeln näher erkannt werden, durch deren Befolgung eine grössere Sicherheit für das Gelingen der Lupinenbraunheubereitung sich ergiebt. Zur vorläufigen Orientirung dürften folgende Anhalte genügen.

Man lasse die Lupinen in der Schotenentwicklung nicht zu weit voranschreiten; sie werden am zweckmässigsten zu mähen sein, wenn der zweite Trieb eben abgeblüht hat. Man lasse sie im Schwad liegen, bis nach wiederholtem Wenden die Blättchen stark welk aber noch keineswegs dürr geworden sind. Die Stengel und stärkeren Aeste sind dann noch reichlich mit Vegetationswasser versehen. In diesem Zustande werden die Lupinen nach völligem Abtrocknen aller von Regen oder Thau herrührenden Feuchtigkeit in einen genügend grossen cylindrischen Haufen zusammengebracht. Als angemessene Dimensionen dürften anzusehen sein: 6 m Durchmesser und 6 m Höhe. Die Lupinen werden in dünnen Schichten ausgebreitet und festgetreten. Bei sehr starkstenglichen Lupinen ist es zweckmässig, die Fläche vor dem Festtreten mit gut geschärften Spaten etwas zu überstechen. Das Festtreten muss auf allen Punkten, in der Mitte wie am Rande, möglichst gleichmässig und recht energisch ausgeführt werden. Hat der Haufen die genügende Höhe erreicht, so wird er ganz eben abgeschlossen. Darauf breitet man bis zu einer Mächtigkeit von 0,8—1 m loses Wirrstroh auf, das ebenfalls schichtenweise möglichst festgetreten wird und gleichfalls in einer ebenen Fläche endet. Der so hergestellte diemenartige, aber oben ganz platte und an der Seite senkrechte Haufen bleibt dann sich selbst überlassen; nach ca. 6 Wochen ist der Brennprocess vollendet. Es ist wichtig, dass ein solcher Brennhaufen möglichst bald vollendet werde, man verwende daher ausreichendes Arbeitspersonal.

Möglicher Weise kann die Zerstörung des schädlichen Stoffes auch durch das Einsauern der Lupinen erreicht werden, und es empfiehlt sich auch nach dieser Seite, Versuche anzustellen, den sichersten Erfolg dürfte aber die gut geleitete Braunheubereitung gewähren. (Vom Vf. mitgeth.)

Verhandlungen der Düsseldorfer Hauptversammlung des Iron and Steel Institute. Das Eisenhüttenwesen in Deutschland. Uebersicht der Eisenproduction in Preussen vom Jahre 1837 bis 1879. Roheisenerzeugung. Verarbeitung des Roheisens. (Polyt. Journ. **237.** 77—88. 1880.)

Goldfirniss für Metalle, von KAPLAR. Eine klare Mischung von Schellacklösung wird

mit Pikrinsäure und etwa $^1/_2$ p. c. Borsäure versetzt. Der Firniss giebt eine sehr harte und sehr schöne Oberfläche. (Ind.-Bl. **17.** 413. 1880.)

Die Maisölgewinnung aus der Maismaische, von Schulz. Am Tage vor dem Abbrennen der Maische wird das Oel mit einer flachen Blechschaufel von der Oberfläche der Maische (mit steueramtlicher Genehmigung) abgenommen und durch ein feines Sieb in ein hölzernes Gefäss von 200 l Inhalt gegossen. Wenn das Gefäss zur Hälfte gefüllt ist, wird es mit heissem Wasser ganz vollgefüllt und die Flüssigkeit nach gutem Umrühren durch Leinwand in ein zweites Gefäss filtrirt, welches einen Hahn zum Abzapfen des Wassers, resp. des Oels unmittelbar am Boden, einen zweiten Hahn etwa 5 Zoll höher hat. Nachdem das Filtrat einige Stunden gestanden, und das Wasser vom Oel sich geschieden hat, wird eins nach dem anderen durch die Hähne behutsam abgezapft. Will man das Oel recht klar und durchsichtig haben, so wird dasselbe in einen Glasballon gegossen, einige Tage den Sonnenstrahlen ausgesetzt und, nachdem der hierbei entstehende schlammige Niederschlag sich abgesetzt hat, das klare Oel abgegossen. Das Oel lässt sich zur Beleuchtung und auch zum Schmieren sehr gut verwenden. Nach dem beschriebenen Verfahren wurden vom Monat April bis Mitte Juni 400 l reines Maisöl gewonnen. (Neues Brennerei-Fachbl. **6.** Nr. 1; Ind.-Bl. **17.** 353. 1880.)

Patente: F. Briegleb, Heufeld. *Apparat, um continuirlich zufliessende Flüssigkeiten in eine Anzahl gleich grosser Mengen zu theilen und gesondert abfliessen zu lassen.* (D. P. 10386. 15. Nov. 1879.) — J. B. M. P. Closson, Paris. *Fabrication von Magnesia.* (E. P. 4253. 20. October 1879.) — W., Th. und J. Chadwick, Manchester. *Fabrication und Reinigung von Aluminiumsulfat.* Lösen von Bauxit mit 3—5 p. c. arseniger Säure, in Schwefelsäure verdünnen, Versetzen der Lösung mit Kalk bis zur vollständigen Fällung des Eisens mit arseniger Säure, Behandlung der abgezogenen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen. (E. P. 4078. 9. Oct. 1879.) — T. H. Cobley, Dunstable. *Verarbeitung von Strohdünger.* Maceriren in einer Lösung von Schwefelcalcium, Kochen mit Wasser, Abscheiden der Flüssigkeit, Kochen mit Alkali, Bleichen der Cellulose mit Chlorkalk zur Verwendung in der Papierfabrication. Weitere Verarbeitung der Lösung. (E. P. 3312. 16. Aug. 1879.) — A. L. Doucet, Brüssel. *Behandlung von Kupfer-, Blei- und Zinkerzen.* Befeuchtung der gepulverten Sulfide mit H_2S-Wasser und Erhitzen im Flammofen unter Ueberleiten von HCl-Gas, später von Luft: Verflüchtigung der Chloride in Condensationskammern, Behandlung der Lösung der letzteren mit dem Strome einer thermo-elektrischen Säule etc. (E. P. 3586. 6. Sept. 1879.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 4. Chemisches Central-Blatt. 26. Jan. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

C. R. A. Wright, E. H. Rennie und **A. E. Menke.** Ueber *einige Producte der chemischen Dynamik.* IV. Bericht. Die Vff. haben den Grad bestimmt, in welchem die Reduction gewisser Metalloxyde unter verschiedenen Temperaturen, doch sonst gleichen Verhältnissen erfolgt, um zu finden, welche Aenderungen eintreten, wenn ein höheres Oxyd zu einem niedrigeren reducirt wird, dessen Bildungswärme von der des höheren differirt. Sie zeigen, dass diese Aenderungen in jedem Falle bei einer bestimmten Temperatur zu bestimmen sind. So wurden z. B. mehrere Proben von Eisenoxyd in verschiedenen Zuständen der physikalischen Aggregation unter denselben Bedingungen durch Wasserstoff und Kohlenoxyd reducirt und die Resultate durch Curven dargestellt, deren Ordinaten den Reductionsgraden, und deren Abscissen den Zeiten entsprachen. Es ergab sich, dass, sobald $^1/_9$ des Oxydes reducirt war (derart, dass der partiell reducirte Rest der Zusammensetzung Fe_3O_4 entsprach) ein merkliches Nachlassen der reducirenden Wirkung eintrat, besonders bei niedrigen Temperaturen, sodass die Curve an dieser Stelle einen Winkel bildete. Einen gleichen Winkel beobachtete man weder, wenn die Reduction $^1/_3$ betrug (Reduction zu FeO), noch zu irgend einem anderen Zeitpunkte. Die Resultate mit Kohlenoxyd wurden dadurch beeinträchtigt, dass dieses auch zugleich oxydirend wirken kann:

$$Fe_xO_y + CO = Fe_xO_{y+1} + C.$$

Mangandioxyd ergab ähnliche Resultate. Die Curve zeigte einen Winkel, wenn die Reduction bis Mn_3O_4 fortgeschritten war, und dann noch einen zweiten Winkel bei MnO. Die Reduction erfolgt durch Wasserstoff und Kohlenoxyd bei heller Rothglühhitze. In jedem Falle deutet der Winkel eine Abnahme der Reduction an, woraus folgt, dass die Bildungswärme des niedrigen Oxydes grösser ist, als die des höheren. Aus diesen und früheren Versuchen leiten die Vff. das allgemeine Gesetz ab, dass bei zwei Reductionen, welche von verschiedenen Wärmetönungen begleitet sind, die grössere Wärmetönung: a. der kleinsten Zeit bis zur Erreichung eines gewissen Reductionsgrades, b. der grössten Reductionswirkung bei gleicher Zeit und gleicher Temperatur und c. der niedrigsten Temperatur zur Erreichung eines gewissen Reductionsgrades innerhalb einer gegebenen Zeit entspricht. Hiervon wurden allerdings einige Ausnahmen beobachtet, welche sich indess durch eine Nichtidentität der Bedingungen erklären liessen, z. B. wenn Eisenoxyd durch Kohlenoxyd reducirt wird, so verzögert sich die Wirkung durch die oben angegebene Neigung des Kohlenoxydes, als Oxydationsmittel aufzutreten; und weiter: wenn das Oxyd mit einer Schicht der reducirten Substanz bedeckt ist, so diffundirt das Kohlenoxyd weniger leicht, als das Wasserstoffgas unter sonst gleichen Umständen hindurch, wodurch die Wirkung des ersteren ebenfalls beeinträchtigt wird. Jenes Gesetz lässt sich mittels dreier rechtwinkliger Coordinaten durch eine gekrümmte Fläche darstellen, sodass für jeden Punkt derselben durch die Coordinaten die Zeit, die Temperatur und der Reductionsgrad ausgedrückt werden. (Chem. N. **42.** 243. 12. [4.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

Berthelot, Ueber *einige allgemeine Relationen zwischen der chemischen Masse der Elemente und der Bildungswärme ihrer Verbindungen*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **21**. 386 bis 99. Nov. 1880; C.-Bl. **80**. 561.)

Berthelot, Ueber die *reciproken Verdrängungen der Halogene*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **21**. 380—85; C.-Bl. **80**. 338.)

Berthelot, Ueber *einige Verbindungen der Halogene*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **21**. 370—80. Nov. 1880; C.-Bl. **80**. 337.)

R. Angus Smith, Ueber die *Geschichte des Wortes Chemie*. (Chem. News. **42**. 244. 12. Nov. [19. Oct.] 1880; Manchester, Lit. and Phil. Soc.)

C. R. A. Wright, Ueber die *Messung der chemischen Affinität*. (Chem. News. **42**. 249—254. 19. Nov. [29. Oct.] 1880. London.)

4. Organische Chemie.

Oechsner de Koninck, Ueber die *Goldsalze des Lutidin*. Die Chloroplatinate der Pyridinbasen besitzen die Eigenschaft, durch länger fortgesetztes Sieden ihrer wässerigen Lösungen 2 Moleküle Chlorwasserstoff auszuscheiden. Die so erhaltenen Salze besitzen eine der Formel $(C_nH_{2n-5}NCl)_2 + PtCl_2$ entsprechende Zusammensetzung. Wenn man das Sieden nicht lange genug fortsetzt, so bilden sich Doppelsalze, welche wahre Verbindungen des normalen Chloroplatinats mit modificirtem Chloroplatinat sind.

Der Vf. hat gefunden, dass das Golddoppelsalz des Lutidins $C_7H_9NHCl + AuCl_3$ eine ähnliche Modification erleidet. Mischt man die siedenden Lösungen von Lutidinchlorhydrat und Goldchlorid miteinander, so entsteht sogleich ein rother Niederschlag. Erhitzt man blos bis zur vollständigen Lösung desselben, so scheidet sich darnach ein neues Salz ab, welches in feinen, rothen Nadeln krystallisirt, während das normale Salz kleine gelbe glänzende Blättchen bildet. Es hat die Formel $C_7H_9NHCl, AuCl_3 + (C_7H_9NCl)_2, AuCl$. Durch länger fortgesetztes Sieden wurden einige Decigramm eines krystallinischen, dunkelrothen Pulvers erhalten. Dasselbe setzte sich erst nach einigen Tagen ab und hat die Zusammensetzung: $(C_7H_9ClN)_2, AuCl$. (Bull. Par. [N. S.] **34**. 634—35. 5. Dec. 1880. Paris, Soc. chim.)

C. Böttinger, Ueber *synthetische Pyridintricarbonsäure*. Diese wird durch Oxydation der Uvitoninsäure mit Kaliumpermanganat, oder weniger gut mit einer Mischung von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure erhalten. Sie besitzt im Wesentlichen die von Hoogewerff und van Dorp angegebenen Eigenschaften der Tricarbopyridinsäure; ob sie mit derselben identisch oder isomer ist, wird die weitere Forschung feststellen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2048—50. 22. [7.] Nov. 1880. München.)

C. Böttinger, Ueber die *Constitution der Uvitoninsäure*. Der Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass dieselbe ein Abkömmling des Picolins und als Picolindicarbonsäure zu bezeichnen ist. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2032—35. 22. [3.] Nov. 1880. München.)

A. Michaelis, Ueber *Aethylphosphorchlorür und dessen Homologen*. Isopropylphosphorchlorür $C_3H_7PCl_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2174—76. 13. Dec. [26. Nov.] 1880. Aachen.)

Julius Thomsen, Ueber *Multipla in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2168—68. 13. Dec. [22. Nov.] 1880. Kopenhagen.)

M. Schmoeger, *Eine bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft des Milchzuckers*. Nachtrag zu seiner früheren Mittheilung: Central-Blatt 1880. 108. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2130—32. 13. Dec. [18. Nov.] 1880. Proskau.)

E. O. Erdmann, Ueber *wasserfreien Milchzucker*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2180—84. 13. Dec. [20. Nov.] 1880. Lichterfelde.)

U. Gayon, Ueber die *Ursache der freiwilligen Veränderung des Rohrrohzuckers*. Man beobachtet im Allgemeinen, dass Rohrrohzucker mit der Zeit eine theilweise Umwandlung in reducirenden Zucker erleidet. Der Vf. hat im Jahre 1877 gezeigt, dass diese Umwandlung durch Wärme und Feuchtigkeit begünstigt wird und eine Art Gährung zu sein scheint. Seitdem hat er verschiedene andere Beobachtungen mitgetheilt, welche darthun, dass der reducirende Zucker, um den es sich handelt, gegen das polarisirte Licht inactiv ist und in Glykose und Lävulose zersetzt werden kann. Er zeigte weiter, dass der Bildung des Invertzuckers immer die von Glykose vorausgeht. Horsin Deon hat das letztere Resultat bestätigt. Neuere Untersuchungen scheinen nun zu beweisen, dass die freiwillige Veränderung des Rohrrohzuckers in der That eine wahre Gährung ist, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Alle Zucker, welche unter dem Mikroskop untersucht wurden, zeigten die Anwesenheit von niederen Organismen, welche der Classe der Hefepilze, der Torulaceen oder der Schimmelpilze angehörten; die stark gefärbten, an Wasser, Glykose und Stickstoff reichen Zucker enthielten mehr davon, als die weissen und trocknen. 2. Wärme und Feuchtigkeit vermehren die Zahl der organischen Zellen, während gleichzeitig dadurch die Pro-

duction des reducirenden Zuckers begünstigt wird. 3. Die an Glykose sehr reichen Zucker enthalten ein invertirendes Ferment, welches durch Alkohol gefällt werden kann und dieselben Eigenschaften besitzt, wie das der Bierhefe. 4. Gährungswidrige Substanzen verhindern die Bildung des Zuckers und die Entwickelung der mikroskopischen Organismen. Diese vier Thatsachen sind durch verschiedene Versuchsreihen festgestellt worden. (C. r. **91**. 993—95. [13.*] Dec. 1880.)

Karl Heumann, Zur *Nomenclatur einiger Azoverbindungen.* Es liegt kein genügender Grund vor, neben den Namen Azobenzol, Azotoluol etc. die Bezeichnung Azodiphenyl etc. zu gebrauchen, welche Diphenylderivate zu reserviren ist. Bei substituirten Azokörpern ist stets die ganze Anzahl der eingetretenen Atome oder Atomgruppen (Cl, NO_2, SO_3H etc.) in den Namen aufzunehmen und nicht — wie neuerdings vielfach geschah — nur die Hälfte. Bei gemischten oder unsymmetrisch substituirten Azoverbindungen setze man, um den Namen zu bilden, das Wort -Azo- (abgekürzt: -A-), zwischen die Namen der durch die Gruppe -N=N- verbundenen Kohlenwasserstoffreste. Letztere sind mit dem Namen des Kohlenwasserstoffes (z. B. Benzol) und nicht mit demjenigen des Redicals (Phenyl etc.) zu belegen. Z. B. Phloroglucin-Azo-Benzolsulfosäure. Die Namen einfacher Derivate des Azobenzols, Azotoluols etc., wie Amidoazobenzol oder Trinitroazoxybenzol wird man unzerlegt beibehalten, insofern über die Stellung der substituirenden Gruppen kein Zweifel herrscht, oder eine nähere Bezeichnung der Constitution nicht beabsichtigt ist. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2023—27. 22. [1.] Nov. 1880. Zürich.)

Julius Thomsen, Zur *Benzolformel.* Der Vf. erörtert, dass sich die von ihm ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Benzols (**80**. 817) mit den von Brühl aus seinen Untersuchungen über die Molekularrefraction der Körper abgeleiteten Resultaten in Einklang bringen lässt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2166—68. 13. Dec. [25. Nov.] 1880. Kopenhagen.)

Lancelot W. Andrews, Zur *Kenntniss der Bromorthonitrobenzolsulfosäuren.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 2127—30. 13. Dec. [13. Nov.] 1880. Bonn.)

Lancelot W. Andrews, Ueber *Bromorthonitroparabenzolsulfosäure.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 2126—27. 31. Dec. [13. Nov.] 1880. Bonn.)

Ad. Claus, Ueber die *Cymolsulfonsäuren.* Eine Bemerkung gegen Spica (**80**. 817.) (Ber. Chem. Ges. **13**. 2044—45. 22. [5.] Nov. 1880. Freiburg i. Br.)

C. Friedel und **Balsohn,** Ueber die *Oxydationsproducte des Triäthylbenzols.* Dieser Kohlenwasserstoff wurde durch Einwirkung von Aethylen auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium dargestellt. Er siedete bei 214—218°, durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhielt man eine Säure, welche in farblosen, ziemlich grossen Nadeln krystallisirte und über 270° schmolz. Die Untersuchung konnte nicht vollständig durchgeführt werden, doch scheint aus der Analyse hervorzugehen, dass die Säure von dem Triäthylbenzol durch Transformation von zwei Aethylgruppen in CO_2H entstanden ist. — Bei einem zweiten Versuche, bei welchem man die Oxydation durch sehr lange fortgesetztes Kochen mit Chromsäuremischung bis zum völligen Verschwinden des Kohlenwasserstoffes fortsetzte, wurde *Trimesinsäure* erhalten. Fittig erhielt bekanntlich bei der Oxydation des Mesitylen oder symmetrischen Trimethylbenzols nur Essigsäure und mit verdünnter Salpetersäure Mesitylensäure $C_9H_8O_2$, welche sich ihrerseits durch Behandlung mit Chromsäuremischung in Trimesinsäure überführen liess. (Bull. Par. [N. S.] **34**. 635—38. 5. Dec. 1880. Paris, Soc. chim.)

V. Alexejeff, Zur *Frage der Reindarstellung von Phenol.* Calvert beobachtete, dass beim Zusammenmischen von 4 Thln. Phenol mit 1 Thl. Wasser, bei einer 4° nicht übersteigenden Temperatur ein Hydrat $2C_6H_6O + H_2O$ entstehe, das bei +16° schmilzt und beim Sieden zerfällt, wobei bei 187° reines Phenol übergeht. Diese Angaben deuten auf eine ziemliche Beständigkeit des Hydrates bei gewöhnlicher Temperatur. Versuche des Vf. bestätigen aber die obigen Resultate nicht; ihm gelang es nicht, das Phenolhydrat zu erhalten. Mit überschüssigem Wasser im Glase stehen gelassenes Phenol erstarrte nach einigen Monaten krystallinisch. Nach dem Austrocknen auf poröser Platte zeigten die Krystalle einen Schmelzpunkt von 37°. — Zur Reinigung von Phenol, schlägt Vf. folgendes Verfahren an: Dem käuflichen Phenol werden etwa 5 p. c. Wasser zugesetzt und krystalliren gelassen. Die Krystalle werden abgesaugt, der gleichen Operation dreibis viermal unterworfen und destillirt. (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 363. Sept. 1880.)

E. Frankland und **D. A. Louis,** Ueber die *Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylcyanid.* Das Cyanid wurde dem mit seinem dreifachen Volumen Aether versetzten Zinkäthyl allmälig zugemischt und die Reaction zuletzt im Wasserbade vollendet. Das Reactionsproduct bildet eine bernsteingelbe Masse; es wurde mit Alkohol extrahirt, hierdurch erhielt man farblose Nadeln von der Zusammensetzung $C_{24}H_{19}NO_2$, für welche die Vff. den Namen *Benzcyanidin* vorschlagen. Eine andere, zwischen 200 und 220° siedende Substanz wurde ebenfalls erhalten, doch konnte sie nicht völlig rein dargestellt

werden, man oxydirt sie durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wobei *Propiophenon*, $C_9H_{10}O$, erhalten wurde, welches, wie die Vff. glauben, direct durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylcyanid entsteht.

$$2C_6H_5.CO(CN) + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_6H_5.CO.C_2H_5 + Zn(CN)_2.$$

Hiernach würde das Radical CN direct durch ein Alkoholradical ersetzt werden. (Chem. N. **42**. 242. 12. [4.] Nov. London.)

P. D. Bedson und **A. J. King**, Ueber *Acetylorthoamidobenzoësäure.* Acetorthotoluidin wurde durch Erhitzen von Orthotoluidin durch Eisessig und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol dargestellt. Es bildete weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 107—109°. Diese Verbindung wurde durch allmäligen Zusatz geringer Mengen von Kaliumpermanganat oxydirt unter Erwärmung im Wasserbade; darauf von dem entstandenen MnO_2 abfiltrirt etc. u. im Filtrate die Säure direct durch Salzsäure oder als Bleisalz durch Bleiacetat ausgefällt. Die erhaltenen Säuren, sowie einige ihrer Salze wurden untersucht und die physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben beschrieben. (Chem. N. **42**. 244. 12. [4.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

W. La Coste, Ueber *Arsinobenzoësäure.* Durch Oxydation von Tolylarsinsäure in kalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat und Zersetzung des gebildeten Kalisalzes mittels Salzsäure erhält man die *Benzarsinsäure* oder Dihydroxylarsinobenzoësäure: $C_6H_4<^{CO.OH}_{AsO(OH)_2}$. Diese giebt beim Erhitzen 1 Mol. Wasser ab und geht in die der Nitrobenzoësäure entsprechende Arsinobenzoësäure, $C_6H_4<^{CO.OH}_{AsO_2}$, über. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2176—78. 13. Dec. [26. Nov.] 1880. Aachen.)

J. Plöchl, Ueber *Phenylamidoessigsäure.* Hydrobenzamid giebt mit etwas mehr als 2 Mol. absoluter Blausäure das entsprechende Diimidodinitril, welches durch Salzsäure in Bittermandelöl und Phenylamidoessigsäure umgewandelt wird. Beilstein und Reinecke erhielten im Jahre 1865 einen Körper, für den sie die Formel $C_{23}H_{17}N_3$ aufstellten, aber keine Phenylamidoessigsäure. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2118—20. 13. Dec. [15. Nov.] 1880. München.)

Oscar Iacobsen, Ueber die *Oxyuvitinsäure.* (Ber. Chem. Ges. **13**. 2050—53. 22. [12.] Nov. 1880.)

E. Lippmann und **R. Lange**, Ueber *Condensation tertiärer Basen mittels Stickoxyd.* Auf primäre Basen (Anilin und Toluidin) scheint das Stickoxyd ähnlich wie salpetrige Säure zu wirken. Als es in die salzsaure Lösung des Anilins geleitet wurde, schieden sich stahlblaue Nadeln ab, wahrscheinlich das Chlorhydrat des Amidoazobenzols, bei geringerer Concentration hingegen entsteht die letztere Base, gelbe Nadeln, die durch Salzsäure cochenillroth gefärbt werden, welche den Schmelzpunkt von 127°C. zeigen. Erwärmt man die Lösung, welche noch viel unverändertes Chlorhydrat enthält, auf 100°C., so entsteht ein blauer Farbstoff, vielleicht Azodiphenylblau, dessen Untersuchung noch im Gange ist. Vollkommen verschieden von jener der salpetrigen Säure verläuft die Einwirkung von Stickoxyd auf tertjäre Basen; während letztere, wie Baeyer und seine Schüler gefunden haben, Nitrosoverbindungen bilden, ist dies, wie die Versuche der Vff. darthun, und wie man wohl a priori zu denken berechtigt war, beim Stickoxyd nicht der Fall. Mit Dimethylanilin erhält man unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure ziegelrothe Nadeln von der Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2$. Nach längerem Einleiten bildet sich ein violetter Farbstoff und weisse, glänzende Blättchen. Die Reaction scheint nach folgender Gleichung stattzufinden:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle N + 5NO = C_6H_6O + CO_2 + 5N + 2H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle N = N \equiv CH.$$

Ob hier eine Azoverbindung oder ein Amidin von etwa folgender Structur $CH<^{C_6H_5N}_{(CH_3)_2N}$ vorliegt, müssen weitere Versuche entscheiden. Die weissen glänzenden Blättchen sind: Tetramethyldiphenyldiamin: $C_6H_5(CH_3)_2N = N(CH_3)_2C_6H_5$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2136 bis 41. 13. Dec. [22. Nov.] 1880. Wien.)

James H. Stebbins, *Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf sulfurirte Phenole, welche nicht die Methylgruppe enthalten.* Das salzsaure Nitrosodimethylanilin vereinigt sich mit dem β naphtolsulfosaurem Natron zu hübschen blauen Farbstoffen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2178—79. 13. Dec. [10. Nov.] 1880. New-York.)

J. Kissel, *Oxydation des Orthotoluidins.* Hoogewerff und van Dorp (C.-Bl. **78**. 614.) erhielten bei der Oxydation von Orthotoluidin mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung einen krystallinischen Körper vom Schmelzp. 55°, den sie für Orthoazotoluol halten,

während diesem letzteren nach PETRIEFF u. a. der Schmelzp. 137° zukommt. Vf. erhielt bei der gleichen Oxydation des Orthotoluidins, wobei er streng nach HOOGEWERFF und VAN DORP's Angaben verfuhr, dünne Nadeln von orangerother Farbe, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmelzend bei 137°. Die widersprechenden Resultate HOOGEWERFF's und VAN DORP's dürften daher auf Verunreinigung ihres Toluidins mit asymmetrischem Toluidin zurückzuführen sein. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 360. Oct. [17. Juli] 1880. Kiew.)

Aug. Laubenheimer, Ueber das *bei Einwirkung von Cyanquecksilber auf Diphenylsulfoharnstoff entstehende Hydrocyancarbodiphenylimid.* Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)HN\\(C_6H_5)HN\end{matrix}{>}CS + Hg(CN)_2 = C_{14}H_{11}N_3 + CNH + HgS.$$

wobei also ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N_3$ entsteht. Der Vf. zeigt, dass derselbe aus dem zuerst sich bildenden Carbodiphenylimid, $C_{13}H_{10}N_2$, durch Addition von Blausäure entsteht, und dass das Product demnach als Hydrocyancarbodiphenylimid bezeichnet werden muss. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2155—59. 13. Dec. [19. Nov.] 1880. Giessen.)

Ferd. Tiemann und **Julius Oppermann,** *Zur Kenntniss der drei isomeren Amidozimmtsäuren und des Carbostyrils.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 2056—73. 22. Nov. [12. Juli.] 1880. Berlin.)

L. Claisen und **P. J. Antweiler,** Ueber *Cinnamylcyanid und Cinnamylameisensäure.* Durch Erhitzen von Cinnamylchlorid mit Cyansilber entsteht Cinnamylcyanid, $C_9H_7O.CN$, welches durch Behandlung mit Salzsäure unter Addition von 1 Mol. Wasser in Cinnamylameisensäureamid, $C_9H_7O.CO.NH_2$, übergeht. Die freie Säure hat bis jetzt noch nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden können. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2123—25. 13. Dec. [18. Nov.] 1880. Bonn.)

H. E. Armstrong und **W. C. Graham,** Ueber einige *Naphtalinderivate.* 1. *β-Naphtolsulfosäure.* Durch gewisse theoretische Erwägungen wurden die Vff. veranlasst, die β-Naphtolsulfosäuren, welche aus β-Naphtol, resp. aus β-Naphtalindisulfosäure durch Schmelzen mit kaustischem Kali erhalten wurden, einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen, und kamen zu dem Resultate, dass beide Säuren, wie EBERT und MERZ bereits fanden (**76.** 518) identisch sind, und dass die beiden Radicale darin wahrscheinlich die Stellung 2, 3 haben. Sie haben verschiedene Salze, sowie auch die Einwirkung von Brom untersucht. Durch Einwirkung von 1 Aeq. Brom entsteht ein sehr characteristisches Brom-β-Naphtolsulfonat, $C_{10}H_5Br(OH)(SO_3K)$, welches in farblosen Tafeln krystallisirt und wenig löslich in kaltem Wasser ist. Mit 2 Mol. Brom erhielt man α-Dibromsulfonat, $C_{10}H_4Br_2(OH)(SO_3K)$, welches ebenfalls farblos, aber leichter löslich ist, als jenes. Bei Anwendung von 3 oder 4 Molekülen Brom wurden gefärbte Salze erhalten, welche weniger Brom enthielten, als die obigen. Das Product mit $3Br_2$ ist wahrscheinlich eine Mischung der durch $2Br_2$ und $4Br_2$ erhaltenen Producte. Das letztere krystallisirt in glänzenden dunkelorangenen Platten, welche ziemlich löslich in Wasser sind und damit eine tief dunkelrothe Lösung geben. Aus der Kalium- und Brombestimmung leitet sich die Formel $C_6H_4(O)_2(OBr)(SO_3K)$ ab, welche die eines Kaliumbromoxyl-α-Naphtochinonsulfonates ist. Brom übt, wie es scheint, keine Einwirkung auf dieses Salz aus. Eine Substanz, welche die Vff. für das Dihydroxynaphtalin von EBERT und MERZ hielten, wurde durch Behandlung mit der doppelten Menge Schwefelsäure in eine Sulfosäure umgewandelt, das dadurch erhaltene Product war ganz verschieden von dem neulich durch GRIESS beschriebenen und zeigte sich unfähig, mit Diazoverbindungen Farbstoffe zu geben. Bei Behandlung mit Brom, Salpetersäure etc. lieferte es eine Reihe sehr characteristischer Bromnitro- und Bromderivate. (Chem. N. **42.** 242—44. 12. [4.] Nov. und 314. 23. [16.] Dec. 1880. London, Chem. Soc.)

P. F. Frankland, Ueber die *Einwirkung von Diazonaphtalin auf Salicylsäure.* Obgleich zahlreiche Azokörper bereits dargestellt sind, so gehören doch nur wenige davon den Oxybenzoësäuren, an und in keiner derselben hat die Phenylazogruppe nachgewiesen werden können. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war daher, einmal die Darstellung einer neuen Azoverbindung, und dann die Bestimmung der Stelle, an welcher die Diazogruppe in den Benzolkern der Salicylsäure eintritt. Die Diazogruppe wurde in Form von Diazonaphtalin eingeführt, wodurch *Naphtylazosalicylsäure* entstand. Diese Substanz giebt bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure Naphtylamin und Amidosalicylsäure. Letztere wurde durch ihre Diazoverbindung in Jodsalicylsäure umgewandelt, welche sich durch Schmelzpunkt, Reactionen und Umwandlung in Oxysalicylsäure als die bereits bekannte Jodsalicylsäure erwies. Die Diazogruppe des Diazonaphtalins nimmt also in dem Benzolring der Salicylsäure die Parastellung zum Hydroxyl ein. Bei der Darstellung der Naphtylazosalicylsäure wurde ein amorpher, brauner, in Wasser unlöslicher Körper erhalten. Dieser war eine Mischung von zwei Substanzen; einer in Alkalien

löslichen von der Formel $C_{10}H_8NO$ und einer darin unlöslichen $C_{30}H_{22}N_2O_2$. (Chem. News. **42.** 343. 12. [4.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

A. Hantzsch, Ueber die *Einwirkung des käuflichen Trimethylamins auf β-Naphtol.* Hierbei entsteht Dimethyl-β-Naphtylamin $C_{10}H_7N(CH_3)_2$, und daraus lässt sich durch Einwirkung von Methyljodid, Trimethyl-β-Naphtylammoniumjodid $C_{10}H_7(CH_3)_3NJ$ destilliren. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2053—56. 22. [8.] Nov. 1880.)

P. Latschinoff, *Einwirkung von festen Fettsäuren auf Cholsäure.* Ein Gemenge von 4 Thln. Cholsäure und 1 Thl. Fettsäuren (Stearinsäure mit Palmitinsäure, Schmelzp. 58°) ist geschmacklos und giebt beim Krystallisiren aus alkoholischer Lösung fast gleichartige Krystalle. Durch Waschen mit Aether oder Schwefelkohlenstoff lassen sich die Fettsäuren zwar entfernen, aber nur äusserst schwierig. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 307. Sept. 1880.)

A. Ladenburg und **L. Rügheimer,** *Synthese der Tropasäure.* Nach einer früheren Mittheilung der Vff. gelingt es, Hydratropasäure, Atrolactinsäure, Atropasäure und Tropasäure in einander umzuwandeln. Jetzt berichten sie, dass ihnen der Aufbau der Atropasäure gelungen ist, wodurch das Problem der Synthese der Tropasäure seine Lösung gefunden hat. Bei jenem Aufbau wird von dem Dichloräthylbenzol $C_6H_5CCl_2CH_3$ ausgegangen (durch Einwirkung von PCl_5 auf Acetophenon erhalten) welches, mit Alkohol gemischt, in eine alkoholische Lösung von Cyankalium eingetragen und damit erwärmt wird. Der Rückstand wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Kochen mit Barythydrat und Wasser zerlegt, dann wurde filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, nach dem vollständigen Erkalten nochmals von dem ausgeschiedenen Oele abfiltrirt und die Lösung mit viel Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron erwärmt und die alkalische Lösung durch Filtration von einer geringen Menge einer flüssigen Ausscheidung befreit. Sie lässt beim Ansäuern ein Oel fallen, welches bald krystallinisch erstarrt und nach dem Reinigen die Zusammensetzung und Eigenschaften der Tropasäure zeigt. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2041 bis 43. 22. Nov. [31. Oct.] 1880. Tübingen.)

Ch. Richet und **G. Bouchardat,** Ueber *einige Chlorderivate des Strychnins.* Das Monochlorstrychnin wurde von Laurent im Jahre 1848 entdeckt, und später fand Pelletier eine höher chlorirte Verbindung. Da die Eigenschaften dieser Körper noch nicht vollständig bekannt sind, so hat der Vf. eine neue Untersuchung derselben unternommen, auf deren Einzelheiten wir verweisen. (C. r. **91**. 990—93. [13.*] Dec. 1880.)

Ad. Claus, Zur *Kenntniss der Chinaalkaloïde.* Der Vf. hat schon seit längerer Zeit in Gemeinschaft mit seinen Schülern alkylirte Chinaalkaloïde dargestellt und berichtet jetzt über folgende Untersuchungen: Ad. Claus und M. Dannenbaum: Aethylderivate des Cinchonidins; Ad. Claus und R. Bock: Methylderivate des Homocinchonidins; Ad. Claus und C. Bätcke: Phenylhomocinchonidin. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2184—96. 13. Dec. [19. Nov.] 1880. Freiburg i. Br.)

A. Danilevsky, Ueber *ein neues krystallisirtes Spaltungsproduct der Eiweisskörper.* Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Pankreasferment auf Pepton, wenn die Wirkung längere Zeit und nicht zu energisch fortgesetzt wird; seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{21}H_{26}N_2O_8$, wonach es als ein Additionsproduct von Tyrosin, Inosit und Amidophenol minus zwei Mol. Wasser aufgefasst werden könnte:

$$C_9H_{11}NO_3 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_7NO = C_{21}H_{26}N_2O_8 + 2H_2O.$$

Das Tyrosin, welches bei der Einwirkung von Pankreasferment auf Eiweisskörper auftrat, würde hiernach ein secundäres Product sein. Die Begründung dieser Auffassung ist noch nicht zu Ende gediehen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2132—36. 13. Dec. [22. Nov.] 1880. Genf.)

Ch. Tanret, Ueber das *Waldivin.* Aus den Früchten von Simaba waldivia, welche in Columbien wächst, hat der Vf. durch Alkohol eine in hexagonalen Prismen krystallisirende, farblose Substanz ausgezogen, welcher er den Namen Waldivin und die Formel: $C_{36}H_{24}O_{20}$, 5HO giebt. Das Waldivin schmilzt bei 230°, besitzt kein Rotationsvermögen, ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser (1 : 600), leicht in heissem Wasser (1 : 30); in Alkohol von 70 p. c. ist die Löslichkeit bei 15° 1 : 60, in absolutem Alkohol 1 : 190. In Chloroform löst es sich reichlich, in Aether nicht. Die Lösungen schäumen beim Schütteln stark; sei Geschmack ist ausserordentlich bitter, das Waldivin ist neutral, seine wässerigen Lösungen werden durch Tannin und ammoniakalisches Bleiacetat gefällt, nicht aber durch neutrales, noch durch basisches Bleiacetat. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich anscheinend unverändert in Schwefel- und Salpetersäure und wird durch Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen wieder abgeschieden; neutralisirt man sie aber durch Natriumdicarbonat, so scheidet es sich theilweise wieder ab, wenn die Menge des entstandenen Salzes nicht gross genug ist, um es in Lösung zu erhalten. Die bemerkenswertheste Eigenschaft des Waldivins ist die Leichtigkeit, mit welcher es durch Alkalien zersetzt wird.

Mit kaustischen Alkalien gemischt, verliert es seine Bitterkeit sogleich; mit Ammoniak und Alkalicarbonat ist die Zersetzung weniger rasch und noch langsamer mit Dicarbonat. Indem die Bitterkeit der Lösung verschwindet, färbt sich die Flüssigkeit gelb, wird aber durch Zusatz von Säuren wieder farblos. Diese Lösung, welche die Zersetzungsproducte des Waldivins enthält, reducirt die Fehling'sche Lösung und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab; doch konnte eine Gährung niemals beobachtet werden, weshalb der Vf. auch die Bildung von Glykose nicht annimmt. Auch aus den Früchten von Simaba cedron, welche in Columbien häufig mit den der Waldivia verwechselt werden, konnte der Vf. einen bitteren Stoff ausziehen, jedoch nicht in krystallinischem Zustande erhalten. Lewy hat im Jahre 1851 aus dem Cedron eine krystallinische Substanz dargestellt, welche er *Cedrin* nannte. Als Cloez später diese Untersuchung wiederholte, gelang es ihm ebenso wenig, das Cedrin in Krystallen zu erhalten, wie dem Vf. jetzt. Der Vf. glaubt, annehmen zu dürfen, dass die Früchte, welche Lewy extrahirt hat, vielleicht mit denen von Simaba waldivia gemischt gewesen seien. (C. r. **91**. 886—88. [39.*] Nov. 1880.)

Ch. Er. Guignet, *Analyse und chemische Constitution des Torfes.* Unter den Namen Torf versteht man sehr verschiedene Substanzen. Die Untersuchungen des Vfs. beziehen sich nur auf Torf jüngster Formation aus dem Thale der Somme. Diese Producte haben sich unter Wasser bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk gebildet. Extrahirt man sie mit einer geringen Menge Wasser, so geben sie eine bernsteingelbe Lösung, welche die ehemals Kren- und Apokrensäure genannten Substanzen, ausserdem eine kleine Menge von schwefelsaurem Kalk, aber keine zuckerartigen Substanzen enthält. Die Torfe, welche in granitischen Gegenden und unter anderen klimatischen Verhältnissen entstehen, enthalten viel mehr lösliche Bestandtheile. Behandelt man den Rückstand von der Wasserextraction mit Benzin, so löst dieses eine nicht sehr reichliche Menge einer wachsartigen Substanz auf. Ganz neuerlich fand Molon einen Torf in der Bretagne, welcher an Benzin und andere ähnliche Lösungsmittel eine braune, harzige Substanz abtrat; durch Destillation mit überhitztem Wasserdampfe konnte er Paraffin daraus abscheiden. Durch Behandlung mit 90 procent. Alkohol gaben die Torfe aus dem Sommethale eine hellgrüne Lösung, aus der sich Flocken einer wachsartigen Substanz abschieden, die identisch mit den in den Blättern gefundenen ist. Der grüne Farbstoff besitzt die Eigenschaften des Chlorophylls. Ausserdem enthalten die untersuchten Torfe auch noch Glykoside oder denen analoge Verbindungen, deren Gegenwart, wie Vf. zeigt, leicht zu constatiren ist. (C. r. **91**. 888—89. [29.*] Nov. 1880.)

7. Analytische Chemie.

A. Danilevsky, Ueber die *Anwendung einiger Azofarbstoffe für physiologisch-chemische Zwecke.* Manche Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, dass die Eiweisskörper Verbindungen mit Säuren oder Alkalien bilden, die aber meistens beim Auswaschen zersetzt werden. Bei der Unmöglichkeit, diese Verbindungen in beständigen Verhältnissen ihrer Theile in festem Zustande zu haben, sind wir eines Mittels, sich des Vorhandenseins solcher Verbindungen zu vergewissern, beraubt. Werden aber die Säuren oder Alkalien von den Eiweisskörpern wirklich gebunden, so muss dieses eine der besten Characteristiken dieser Stoffe ausmachen. Es ist also ersichtlich, dass eine Methode, welche diese Bindungen der Säuren oder Alkalien auf unzweifelhafte Weise anzeigen könnte, sehr wünschenswerth erscheint.

Es giebt jetzt viele Farbstoffe, welche durch Säuren oder Alkalien sehr intensivem Farbenwechsel unterliegen können, z. B. die Tropäoline. Unter ihnen sind einige dadurch bemerkenswerth, dass sie nicht durch jede Säure und ihre Salze, welche Lackmus röthen, und nicht durch jedes Alkali oder jedes Salz, das Lackmus bläut, in ihrer Farbe verändert werden. Durch Ausprobiren einiger Farbstoffe habe ich zwei sehr nützlich gefunden; der eine nämlich wird durch freie Mineralsäuren und sehr wenige organische Säuren aus Gelb in Dunkellila, der andere durch freie Alkalien und alkalische Erden aus Orange in tief Carmoisinroth übergeführt.

Der erste, Tropäolin 00, Oxynaphtylazophenylsulfonsäure dient zur Nachweisung freier Säuren. Diese zerfallen in folgende drei Gruppen: I. Säuren, welche sofort das Tropäolin 00 zersetzen und die Orangefarbe in Lila bis Schwarz überführen: Schwefel-, schweflige, Salz-, Salpeter-, salpetrige, Phosphor-, Arsen-, und andere stärkere Mineralsäuren, Oxalsäure. II. Säuren, welche in nicht zu verdünntem Zustande nur eine Röthung hervorrufen: Wein-, Citronen-, andere starke organische Säuren, Chromsäure. III. Säuren, welche den Farbstoff fast gar nicht oder nicht in geschildeter Weise verändern: Kohlensäure, Essig- und übrige Fettsäuren, die meisten organischen Säuren, Carbolsäure, Bor-, arsenige Säure und alle sauren Eiweisskörper und ihre Abkömmlinge, welche Lackmus röthen.

Man kann die Prüfungen mit Tropäolin 00 in Lösungen machen, aber es ist viel besser, mit ihm getränkte trockene Filtrirpapierstreifen anzufertigen und auf sie die Probeflüssigkeiten zu bringen. Handelt es sich aber darum, die möglichst kleinste Menge freier Säure erster Gruppe nachzuweisen, so lässt man eine alkoholische Tropäolinlösung auf weisser Porcellanfläche bei 30—40° auftrocknen und bringt darauf einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit. Ist freie Säure der ersten Gruppe vorhanden, so bildet sich sofort, oder wenn die Menge sehr klein ist, bei vorsichtigem Austrocknen ein dunkler Fleck.

Alle Salze der starken Mineralsäuren, welche chemisch neutral sind, aber Lackmus mehr oder weniger stark röthen, üben auf Tropäolin 00 keinen Einfluss aus. Saure Salze, wie z. B. saures schwefelsaures Kalium geben die dunkle Lilafarbe, aber schwächer als die freie Säure. Die Gegenwart von Alkohol, Glycerin beeinträchtigt die Reaction, dagegen wird sie sehr wenig oder gar nicht verhindert durch Traubenzucker, Dextrin, Rohrzucker, Stärkekleister und Gummilösung, selbst wenn diese Substanzen in ansehnlicher Menge zugegen sind.

Einige Eiweisskörper, in Wasser vertheilt oder gelöst, zeigen die Eigenschaft, eine bestimmte Quantität ihnen zugeführter Mineralsäure bei 15—16°C. zu binden und sie durch Tropäolin 00 nicht nachweisbar zu machen. Macht man zur Controle einen parallelen Versuch mit gleicher Menge Wasser, zu welchem man die Säure in derselben Weise zufügt, so sieht man, dass, je nach der Menge des Eiweissstoffes, zu seiner Lösung die 10—100 und mehrfache Menge Säure zugefügt werden muss, ehe die klare, unzweideutige Reaction auf Tropäolin 00 erscheint. Einige andere Eiweisskörper verhalten sich anders; sie binden keine Säure bei gewöhnlicher Temperatur und lassen die letztere auf Tropäolin 00 so wirken wie im Wasser. Es muss noch bemerkt werden, dass die Eiweisslösung, welche mit Säure bei weitem noch nicht (nach Aussage der Tropäolin-Reaction) gesättigt ist, Lackmus schon stark röthet.

I. Eiweissstoffe und ihre Abkömmlinge, welche die Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur binden und zugleich sich lösen, falls sie in Wasser unlöslich sind: Myosin, Syntonin, Acidalbumine, Blutfibrin (quillt stark auf und bindet die Säure in gequollenem Zustande und daher viel langsamer), alle Peptonkörper und die Uebergangsstufen zwischen verschiedenen Eiweisskörpern und ihren Peptonen bei der Peptonisation mittels Pepsin + Säure. II. Eiweissstoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur die Mineralsäuren nicht binden: Albumin, Caseïn, Albuminate, die in Wasser unlöslichen Uebergangsstufen von Albumin, Caseïn, Peptone, welche bei der Peptonisation durch Pancreasferment in Gegenwart von Alkali (saure Uebergangsstufen) oder von Säure (neutrale Uebergangsstufen) entstehen.

Erhitzt man die Glieder der zweiten Gruppe mit verdünnten Mineralsäuren oder lässt auf sie Pepsin mit einer Säure einwirken, so bilden sich aus ihnen Körper der ersten Gruppe.

Es ist bekannt, dass bei der Pepsin-Säure-Peptonisation sämmtlicher Eiweisskörper zuerst ein Körper mit den Eigenschaften des Syntonins entsteht. Um Verwechslungen vorzubeugen, hat Vf. diese Uebergangsstufe Syntonid genannt.

Beispielsweise lässt er hier die Bestimmung einer Sättigungscapacität für Chlorwasserstoffsäure folgen.

Frisch aus seiner sauren Lösung durch Neutralisation gefälltes, durch Decantation und dann auf dem Filter sorgfältig ausgewaschenes, 0,80 p. c. Asche enthaltendes Syntonid wurde in wenig Wasser fein vertheilt. Parallel in einem anderen Gefäss stellt man ein gleiches Volum Wasser bereit. In beiden Flüssigkeiten lässt man in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise $^1/_{10}$ normale Chlorwasserstoffsäurelösung zufliessen, rührt jedesmal gut um, lässt 5—10 Minuten ruhig stehen und prüft einen kleinen Tropfen der Flüssigkeit mit einem kleinen Tropäolin-00-fleck. Wird dieser letztere aus Gelb in Braun und beim vorsichtigen Eintrocknen in Lila übergeführt, so ist die Substanz als mit Säure gesättigt anzusehen. Die Lösung wird genau mit $^1/_{10}$ normaler Natronlösung neutralisirt, eingedampft, getrocknet, gewogen.

1. 1,0312 g aschenfreie Substanz hat gebunden 0,03750 g HCl = 3,63 p. c.
2. 1,9568 „ „ „ „ „ 0,07193 „ „ = 3,67 „ „

Mit Peptonlösung geht wegen seiner Farbe die Sättigungsbestimmung schwer vor sich, doch haben Versuche eine Sättigungscapacität von 6,0—8,0 p. c. HCl angezeigt.

Vf. hat wegen Mangel an Zeit solche Sättigungsbestimmungen noch nicht für viele Eiweissarten gemacht, hat aber die Absicht, dies auszuführen.

Vielleicht kann man andere Farbstoffe als ebenso zweckmässig auffinden, Vf. hält aber das beschriebene Tropäolin 00 zum Prüfen der Säurebindung durch Eiweissstoffe (und auch viele andere organische Körper) allen Anforderungen entsprechend.

Das zweite zu empfehlende Tropäolin 000 Nr. 1, Kaliumsalz der Phenylamidoazobenzolsulfonsäure soll zur Prüfung der Alkalibindung durch Eiweissstoffe und ihrer Abkömmlinge dienen. Die diesem Zwecke entsprechenden Eigenschaften bestehen in Folgendem. In Lösungen oder auf Papier getrocknet, zeigt es eine schöne Orangefarbe, auf Porcellan eingetrocknet giebt es einen dunkelrothen Fleck mit Metallglanz (selbst wenn die Lösung nicht sehr concentrirt war), der beim Benetzen sogleich orange wird. Freie fixe und flüchtige Alkalien, Oxydhydrate der alkalischen Erden verwandeln das Orange in schönes Carmoisinroth. Alkaliverbindungen mit sehr schwachen Mineralsäuren, wie CO_2, Borsäure, Antimonsäure rufen denselben Farbenwechsel, wenn auch bei weitem schwächer, hervor. Interessant ist das Verhalten der Natronphosphate. Das normale Salz röthet Tropäolin 000 Nr. 1 sogleich, selbst in verdünnten Lösungen, das einfach saure Salz röthet schwach und nur in ziemlich concentrirten Lösungen, das zweifach saure Salz verändert den Farbstoff gar nicht.

Das Wichtigste aber für unseren Zweck besteht darin, dass die meisten organischen Säuren die stärksten Alkalien auf die Weise binden, dass diese Verbindungen das Tropäolin 000 Nr. 1 gar nicht verändern, selbst nicht in concentrirten Lösungen. So zeigen sich ameisensaures Natrium, essigsaures Kalium und Natrium, benzoësaures Ammonium, oxalsaures Ammonium, Rhodankalium und viele andere Salze ganz unwirksam. Gleich diesen organischen Säuren, werden die Alkalien durch Peptone und andere saure Abkömmlinge der Eiweisskörper gesättigt. Solche Verbindungen bläuen stark Lackmus, verändern aber Tropäolin nicht, wenn sie keinen Ueberschuss der Basis enthalten. Die empfindlichste Probe mit diesem Farbstoffe zum Nachweisen kleinster Mengen freier Alkalien besteht im Zusammenkommenlassen zweier kleiner Tröpfchen der zu prüfenden Flüssigkeit und Farbstofflösung. Die Gegenwart von viel Alkohol, sowie Erwärmen beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Reaction. Hat man die Sättigungscapacität eines in Wasser löslichen Körpers zu bestimmen, z. B. eines Peptons, so kann man in einer Portion die Menge der Substanz und in einer anderen Portion derselben Lösung mit $^1/_{10}$ normalen Natronlauge die Sättigung ausführen. Ist aber der Eiweisskörper in Wasser unlöslich, so ist es zweckmässiger, anstatt fixer Alkalien $^1/_{10}$ normale Ammoniaklösung zu gebrauchen und in der geprüften Flüssigkeit durch Eindunsten, Trocknen die Menge der Substanz zu finden, denn bei diesen Operationen verlässt das gebundene Ammonium die Substanz.

1. Eiweisskörper, welche bei gewöhnlicher Temperatur die Basen binden: Caseïn, Albuminate, Protalbstoffe (Uebergangsstufen von den Albuminen zu den Peptonen bei ihrer Peptonisation mit Pancreasferment und Alkali), die Peptonstoffe und Albumin β. 2. Eiweisskörper, welche bei gewöhnlicher Temperatur die Basen nicht binden: Myosin, Syntonin, Blutfibrin und die Uebergangsstufen zwischen Albumin und Pepton bei der Peptonisation durch Pancreasferment und Säure.

Es giebt auch Eiweisskörper, welche weder Säuren noch Alkalien chemisch binden, so z. B. das Albumin, welches sich aus dem Hühnereiweiss mit Wasser niederschlagen lässt, die gewebeartigen Theile des Hühnereiweisses und höchst wahrscheinlich alle halbfesten, eigentlichen Gewebe bildenden Eiweissstoffe des Thierkörpers. Mittels der beiden beschriebenen Tropäoline lassen sich noch einige Thatsachen schön demonstriren, so z. B. 1. dass Hühnereiweiss eine ganze Qualität seines Alkali, vielleicht die ganze Menge desselben im Zustande der Freiheit oder des Carbonates enthält, denn diese Flüssigkeit macht sehr scharf, das Trop. 000 Nr. 1 carmoisinroth. 2. dass Blutserum dasselbe aber viel schwächer, so wie Alkalidoppelcarbonate ausführt. 3. die Galle nur zweifelhaft dieselbe Farbenveränderung giebt. 4. der saure, stark Lackmus röthende Magenschleim das Trop. 00 gar nicht ändert. Es ist ersichtlich, dass die beschriebenen Methoden nicht nur für die Eiweisskörper, sondern auch für viele andere organische und unorganische Substanzen, die mit verdünnten Säuren oder Alkalien Verbindungen eingehen können, Gebrauch finden können, hauptsächlich dann, wenn man wenig Substanz zur Verfügung, hat und wenn die Bestimmungen nicht auf äusserste Genauigkeit Anspruch machen. (Med. C.-Bl. **18.** 929 bis 934. 18. Dec. 1880.)

E. Mylius, Ueber *Untersuchung von Zincum sulfuricum auf Eisengehalt.* Die von der Pharmacopoe vorgeschriebene Prüfung (Fällung mit Ammoniak und Uebergiessung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoffwasser, wobei Schwarzfärbung den Eisengehalt anzeigen soll) lässt grosse Mengen Eisen übersehen. Besser ist Ausfällung durch möglichst farbloses Ammoniumsulfit, indem man zuerst eine unzureichende Menge davon anwendet, darauf mehr zusetzt und das Reagensglas ein wenig bewegt, so dass sich im oberen Theile des Inhaltes ein Ueberschuss von Ammoniumsulfid befindet, während der untere Theil noch nicht vollständig gefällt ist. Dadurch werden verhältnissmässig kleine Mengen Eisen erkannt, weil vermöge der Eigenschaft des Zinks, den Schwefel früher aufzunehmen, als das Eisen dies vermag, sich im unteren Theile des Reagircylinders rein weisses Zinksulfid, im oberen Theile eisensulfidhaltiges Zinksulfid befindet, eine etwaige

Farbendifferenz also leicht wahrgenommen werden kann. Diese Verfeinerung der Schwefelammoniumprobe lässt aber auch im Stiche, wenn der Gehalt an Eisenvitriol geringer als 0,05 p. c. ist; bei Anwendung von gelbem Schwefelammonium ist sogar ein Gehalt von 0,1 p. c. Eisenvitriol auf diese Weise kaum zu erkennen. Dagegen sind die geringsten Mengen von Eisen im Zinkvitriol zu entdecken, wenn man zu der Lösung desselben eine sehr kleine Menge Chlorwasser oder Bromwasser setzt und hierauf mit Rhodankalium oder Rhodanammonium prüft. Die bei Anwesenheit von Eisen hierdurch entstehende Färbung wird auch von dem ungeübtesten Auge nicht übersehen. (Pharm. Centralh. **21**. 468—69. 23. Dec. 1880.)

G. Esbach, *Harnstoff, Zucker und Natriumhypobromit.* Der reinste Traubenzucker giebt mit Natriumhypobromit eine schwache Gasentwickelung, der Traubenzucker dagegen nicht. Dieses Factum ist bereits früher von JAY constatirt, und der Vf. bestätigt, dass mit wässerigen Harnstofflösungen der Ueberschuss über $^{34}/_{37}$ Stickstoff, welche der Harnstoff normal liefert, mit der Menge des zugesetzten Zuckers variirt. Ja, er variirt auch mit der Natur des Zuckers, der Menge des Harnstoffes und der Zusammensetzung, namentlich im Natrongehalte des Reagens. Man kann in der That bis $^{40}/_{37}$ Gas mit Zucker erhalten, während der Harnstoff nur $^{34}/_{37}$ Stickstoff enthält. Ausserdem weist der Verf. nach, dass Harnstoff in einem diabetischen Harn (welcher 43 g Zucker im Liter enthält) nur wie jeder andere Harn $^{34}/_{37}$ seines Stickstoffes abgiebt. Für kleine Quantitäten Glykose ist der Ueberschuss des aus dem Harnstoffe entwickelten Gases nahezu proportional zur Menge des Zuckers, aber diese Proportionalität hört für grössere Dosen auf, geradeso wie JAY für den Rohrzucker nachgewiesen hat. Der Verf. schätzt den Irrthum bei der Analyse diabetischer Harne in der Regel auf höchstens 1 p. c., besonders wenn man ein nicht zu natronreiches Reagens braucht; er bereitet letzteres aus 20 ccm Natronlauge von 36 p. c. B., 80 ccm Wasser und 2 ccm Brom.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich Folgendes: 1. Man darf bei der Bestimmung des Harnstoffes mit Natriumhypobromit im Harn dem letzteren keinen Zucker zusetzen. 2. Man darf nicht annehmen, dass im diabetischen Harn aller Stickstoff aus dem Harnstoffe, d. h. 8 p. c. mehr als aus gewöhnlichem Harn entwickelt wird. 3. Der Irrthum, der durch die Gegenwart des Zuckers in diabetischen Harnen veranlasst wird, kann in der Praxis vollständig vernachlässigt werden. (Bull. Par. [N. S.] **34**. 632—33. 5. Dec. 1880. Paris, Soc. chim.)

8. Technische Chemie.

Isidor Bing, Ueber das *Vorkommen von Nitraten in einigen vegetabilischen Rohstoffen und deren Bestimmung.* Um solche nachzuweisen, bedient sich Vf. der von TIEMANN modificirten SCHULZE'schen Methode. Die bis zum Siedepunkte erhitzte Extractlösung wird mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Ein Ueberschuss an Bleiessig ist hierbei möglichst zu vermeiden, da diese Flüssigkeit sich sonst infolge der Contraction der Papierfasern nur ausserordentlich schwer filtriren lässt. Der flockige, gelbe bis braungelbe Bleiniederschlag setzt sich bald ab und wird durch Decantiren ausgewaschen und (am zweckmässigsten unter Absaugen) filtrirt. Das Filtrat wird behufs Entfernung des geringen Ueberschusses an Blei mit etwas concentrirter Glaubersalzlösung versetzt, bis auf ungefähr 20 ccm eingedampft, wobei sich das Bleisulfat ziemlich vollständig ausscheidet, und abermals filtrirt. Das klare Filtrat eignet sich nun ganz gut zur Bestimmung der Salpetersäure, schäumt aber beim nachherigen Kochen im Kölbchen sehr stark, so dass es fast unmöglich wird, die Bestimmung ohne starken Verlust durchzuführen. Durch Zusatz von ein wenig Paraffin wird aber diesem Uebelstande vorgebeugt, ohne dass dadurch der Verlauf der Operation gestört würde.*

Auf diese Weise bestimmte Vf. die Salpetersäure in vier typischen *Theesorten,* ferner in *Maté, Valonea* und *Kaffee* mit folgenden Resultaten:

---

* Versuche, die Scheidung mittels Kalkmilch, Barytwasser oder Bleiessig durchzuführen, ergaben, dass durch letzteren die organischen Substanzen am vollständigsten gefällt werden, und er demnach den Vorzug verdient.

Name der Substanz	Gewicht der angewandten Substanz	Gefundene ccm Stickoxyd bei 760 mm und 0°	Procente Salpetersäure	Procente salpetersaures Kali
Schwarzer Souchong Thee	20,230	1,854	0,022	0,041
Pecco Blüthenthee	15,728	1,820	0,028	0,052
Grün. young Haysan Thee .	18,970	2,333	0,030	0,056
Gelber Oolong Thee. . . .	18,668	2,201	0,029	0,053
Maté	19,737	2,289	0,028	0,052
Valonea	11,071	1,835	0,040	0,075
Kaffee roh	19,645	2,325	0,029	0,054
„ gebrannt	20,229	1,849	0,022	0,041

In welcher Verbindungsform die Salpetersäure in diesen vegetabilischen Stoffen vorhanden ist, bleibt zweifelhaft. (Journ. pract. Chem. [N. F.] **22.** 348—51. Ende Oct. [Juni.] 1880. Wien, Techn. Hochschule.)

Kleine Mittheilungen.

Wässeriger Firniss für Drucke auf mattem Papier, von Josef Maria Eder. Oftmals benöthigt man einen Firniss, um Drucken auf mattem Papiere einen hübschen Glanz zu ertheilen. Insbesondere verlangt man häufig von Lichtdrucken auf gewöhnlichem Druckpapier jenen eigenthümlichen Glanz, welcher für Albuminpapier characteristisch ist; die Bilder sind dann besser verkäuflich. Auch den Drucken auf dem an und für sich glänzenderen Kreidepapier sucht man durch Firnissen einen Hochglanz zu ertheilen. Weingeistige Lacke sind ohne vorhergehendes Gelatiniren des Papieres (Durchziehen durch eine warme Gelatinelösung und Trocknen) nicht gut verwendbar, weil sie sonst durchschlagen. Eine heisse Lösung von Schellack in wässerigem Ammoniak ertheilt wohl dem Kreidepapier einen schönen Glanz, ist aber für gewöhnliches Druckpapier ebenso wenig wie ein Weingeistlack brauchbar.

In mehreren deutschen Lichtdruckanstalten wird schon seit längerer Zeit mit kalten wässerigen Firnissen auf verschiedenen Papiersorten gearbeitet, ohne dass nähere Angaben über diese Methode bekannt geworden wären. Als dem Vf. daher eine Probe eines derartigen „Wasserlackes“, wie er in einer der ersten deutschen Lichtdruckanstalten verwendet wird, zukam, untersuchte er denselben in Gemeinschaft mit Julius Herrmann und giebt auf Grund der Analyse und einer Reihe von practischen Proben folgende Vorschrift, welche vortreffliche Dienste leistet. 300 Thle. Wasser werden mit 3—5 Thln. zerkleinerten Eibischwurzeln durch ungefähr $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde gekocht und dann abgegossen. In den Decoct werden 24 Thle. gepulverter krystallisirter Borax, 4 Thle. wasserfreie Soda und 100 Thle. gepulverter, gut gebleichter Schellack eingetragen und wieder erhitzt. Nach kurzem Kochen löst sich der Schellack zu einer trüben, gelblich gefärbten Flüssigkeit auf, welche nach dem Erkalten durch Baumwolle oder dgl. filtrirt wird. In diesem wässerigen Firniss lässt man in der Kälte das glänzend zu machende Papier durch kurze Zeit schwimmen und hängt es frei zum Trocknen auf. Die am untersten Rande angesammelten Tropfen lässt man gut abtropfen, oder nimmt sie mit Fliesspapier weg, damit dort kein gelber Streifen entsteht.

Es wird nicht überflüssig sein, hinzuzufügen, dass die Eibischwurzeln nothwendig sind, um dem Firniss einen hübschen Glanz zu verleihen. Derselbe Erfolg lässt sich auch mit anderem Pflanzenschleim erzielen, aber, wie es scheint, nicht so gut. Mehr Eibischwurzeln erhöhen den Glanz, färben aber die Lösung dunkler, und ein Uebermaass macht sie gallertig. Das Gemenge von Borax und Soda ist besser als jedes der Salze für sich. Borax allein löst den Schellack langsamer und weniger reichlich. Soda allein macht die Lösung braun und leimartig. Vermindert man die Soda unter das angegebene Verhältniss, so löst sich nicht einmal $^2/_4$ der obigen Schellackmenge auf, aber die Farbe der Lösung wird heller. Enthält der Firniss weniger Schellack, als oben angegeben, oder ist er überhaupt verdünnter, so schlägt er auch durch verhältnissmässig dickes Lichtdruckpapier durch. War die Flüssigkeit zu kurze Zeit gekocht oder ungenügend filtrirt worden, so fühlt sich das damit gefirnisste Papier rauh an; dieser Fehler ist durch Wiederholung der betreffenden Operation leicht zu beheben. Der Firniss ist milchig trübe, soll aber nicht körnig sein. Durch Satiniren gewinnt das mit Firniss überzogene Papier an Glanz und Glätte, aber das Satiniren ist um so weniger erforderlich, je besser filtrirt der Firniss war.

Der Nutzen des wässerigen Firnisses für Lichtdrucke auf gewöhnlichem matten Druckpapier ist nicht unbedeutend. Man kann nämlich Bilder mit Albuminglanz erhalten, ohne zu dem ziemlich kostspieligen Kreidepapier greifen zu müssen, welches letztere bis jetzt vielfach in Druckereien angewendet werden musste, um mit Firniss eine gute Wirkung zu erzielen. Der oben beschriebene wässerige Firniss kann übrigens auch mit Vortheil auf Kreidepapier angewendet werden, wenn dieses für gewisse Zwecke erwünscht erscheint. Der wässerige Firniss eignet sich nicht nur für Lichtdrucke, sondern auch für andere Drucksorten auf starkem Papier, wie Kupferstiche, Landkarten u. dgl. Seine Darstellung wurde, selbst von Verfassern von Büchern über Lichtdruck, als Geheimniss zurückgehalten. Nach obigen Angaben lässt er sich ohne Mühe darstellen und mit Sicherheit handhaben.

Im Anschlusse hieran theilt Vf. noch folgende Erfahrungen mit: Es ist wohl nicht auffallend, dass der Effect des Firnisses auf verschiedenen Papiersorten von der Natur derselben abhängig ist. Je feiner und besser geglättet und geleimt das Papier ist, desto leichter gewinnt man einen schönen Glanz, und desto geringer sind die Anforderungen, welche man an den Firniss zu stellen braucht. In diesem Falle genügt ein einfacher verdünnter Borax-Schellack-Decoct; bei rauhem Papier aber muss die Lösung so concentrirt sein, wie ich angegeben habe, und überdies noch Pflanzenschleim, Dextrin u. dgl., enthalten. E. GEISSLER hält (Pharm. Centralh. **21.** 244) den Zusatz von Eibischwurzel und der Soda für überflüssig. Mehrfache Versuche mit Lichtdrucken auf verschiedenartigem Papier überzeugten den Vf. aber neuerdings von dem Nutzen dieser Zusätze speciell, wenn grobes Druckpapier verwendet wurde. Es ist dann der Zusatz von Soda nothwendig, weil Borax allein nicht dasselbe grosse Lösungsvermögen wie das Gemisch desselben mit Soda, zeigt und zu diesem Zwecke sehr concentrirte Lacklösungen nöthig sind. Bei seinen weiteren Versuchen sah sich Vf. nicht veranlasst, die Eibischwurzel für nutzlos zu halten, wohl aber ersetzte er sie durch Dextrin, welches noch mehr Glanz ertheilt. Folgendes Verhältniss findet er selbst unter ungünstigen Bedingungen vortrefflich; 300 Thle. Wasser, 24 Thle. Borax, 4 Thle. Soda, 100 Thle. frisch gebleichter Schellack und etwa 10 Thle. Dextrin (je mehr, desto mehr Glanz), welches Gemisch abgekocht und filtrirt wird. Leider zeigt der gekochte wässerige Firniss eine gelbbraune Farbe, welche den Drucksachen einen unangenehmen gelben Farbenton ertheilt. Durch den Zusatz von etwas Cochenilleroth u. dgl., wird der Ton angenehm und warm. Die Vorschrift von GEISSLER findet Vf. unter Umständen vortrefflich; Vf. kann sie sehr empfehlen, namentlich weil sie einen fast farblosen Firniss giebt. Der damit erhaltene Glanz ist aber nicht immer so schön als der mit dem gekochten Firniss erhaltene, wahrscheinlich deshalb, weil Vf. nie jene Concentration wie bei seiner Methode erhalten konnte. Vf. zieht deshalb sein Verfahren in allen jenen Fällen vor, in welchen die gelbliche Farbe des Firnisses nicht schadet. Die Angabe GEISSLER'S, der gebleichte Schellack verliere beim längeren Liegen an der Luft die Fähigkeit, sich in Borax aufzulösen, kann Vf. bestätigen. Wenn er auch diese Veränderung am gepulverten Schellack nicht nach einigen Tagen beobachtete, so fand er aber dennoch, dass gebleichter Schellack, welcher in grossen Stücken durch mehrere Jahre in einem wohlverschlossenen Glase aufbewahrt worden gänzlich unlöslich geworden war. Der wässerige Schellackfirniss eignet sich nicht nur zum Glänzendmachen von Bildern, Lithographien u. dergl., sondern auch ausgezeichnet zum Glänzendmachen der Wäsche, als Appreturmittel. Vf. fügt schliesslich noch hinzu, dass man damit auch dem Leder einen hübschen Glanz ertheilen kann. (Pol. J. **237.** 238. 242; vom Vf. mitgetheilt.)

Ueber die trockne Destillation des Holzes, von F. FISCHER. Die Bildung der brenzlichen Holzsäure oder des Holzessigs bei der trockenen Destillation des Holzes beschreibt schon GLAUBER in seinem Werke Miraculum mundi 1658. Die ersten grösseren Holzverkohlungsöfen wurden aber erst i. J. 1819 zu Hausach in Baden in Betrieb gesetzt, jedoch wenige Jahre später wieder aufgegeben, da die wesentlich durch die Spiritussteuer bedingten Preisverhältnisse der Essigsäure und die namentlich für Deutschland wichtige Verwendung des i. J. 1812 von TAYLOR im Holzessig aufgefundenen Methylalkoholes in der Theerfarbenindustrie erst in neuerer Zeit eine günstigere Verwerthung der Destillationsproducte ermöglicht haben.

Während man nun einerseits nach Mittheilungen von FISCHBACH (1856), HESSEL (1861) und WEDDING (1861) versuchte, bei der Meilerverkohlung wenigstens einen Theil der Destillationsproducte zu gewinnen, wurden von CHABEAUSSIERE (1822), WILSON (1822), AUTIER (1861), CHRISTIAN (1862) und SCHEFFER (1879) gemauerte Destillationsöfen angegeben. In Frankreich verwendete man nach ROBIQUET (1822), KESTNER (1829) mehrfach bewegliche Eisencylinder u. HESSEL (1861) führte in Russland stehende Retorten an, während LUNGE (1866) und HALLIDAY (1849), CHAPMAN, (1871) die in England verwendeten liegenden Retorten beschreiben, welche auch in Deutschland vorgezogen werden.

Bei den Retortenöfen leitet man die entweichenden Gase in die Feuerung, um sie mit zur Heizung zu benutzen, oder lässt sie aus Furcht vor Explosionen zum Dach hinaus entweichen. Da diese Gase die Umgebung in keiner Weise schädigen, so wird die Entscheidung, ob sich die Verbrennung derselben lohnt, lediglich von ihrem Brennwerth abhängen. Hierbei darf man

natürlich nicht etwa von der Zusammensetzung des nach dem Verfahren von PETTENKOFER hergestellten Holzgases ausgehen, wie es E. DINGLER (1851 und 1855), FEHLING (1853), PETTENKOFER (1856 und 1857) STAMMER (1860) und BOLLEY (1857) beschreiben, da hier die flüssigen Destillationsproducte in glühenden Röhren grösstentheils in gasförmige Zersetzungsproducte übergeführt werden, so dass das Holzgas einen weit höheren Brennwerth haben muss als die Gase, welche bei der Destillation zur Gewinnung von Essig und Methylalkohol entweichen.

WEEKES (1829) bestimmte von diesen Gasen nur den Gehalt an Kohlensäure, aber in nur sehr mangelhafter Weise, und W. SMITH (1873) giebt nur an, dass diese Gase gegen Ende der Destillation heller brennen als am Anfang derselben, immer aber nur schwach leuchten. REICHENBACH (1873) berechnet den Brennwerth der bei der Destillation von 100 k Holz entweichenden Gase zu 70,336 cal, aber nur als Rest der übrigen, willkürlich angenommenen Brennwerthe, während eine solche Berechnung lediglich auf Grund von Analysen möglich ist.

Im Juni 1879 hatte Vf. mehrfach Gelegenheit, die bei der Destillation von Buchenholz aus liegenden Retorten der Holzessigfabrik Münder a. D. entweichenden Gase zu untersuchen. Die mit † bezeichneten Proben wurden an Ort und Stelle nur auf ihren Gehalt an Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd untersucht, die übrigen mit dem (**80.** 781) beschriebenen Apparate. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Dauer der Destillation	Kohlensäure	Kohlenoxyd	Methan	Aethylen	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
3 Stunden	58,99	31,29	3,94	Spur	3,87	1,23	Spur
† 4	61,9	30,1	—	—	—	—	Spur
† 5	62,0	32,5	—	—	—	—	—
† 7	59,8	31,9	—	—	—	—	—
8	57,48	34,52	4,67	0,45	2,78	Spur	—
† 9	58,5	33,8	—	—	—	—	—
†10	57,9	35,1	—	—	—	—	—
11	55,60	34,38	5,12	0,32	3,99	Spur	—
15	64,68	30,32	2,43	0,69	1,21	Spur	—

Eine zweite Reihe Retorten, bei welchen sich die Destillation bereits dem Ende näherte, gab folgende Zusammensetzung der entweichenden Gase:

Dauer der Destillation	17	† 19	20	† 21 Stdn.
Kohlensäure	56,94	60,8	61,22	59,2
Kohlenoxyd	36,22	30,4	—	31,1
Methan	2,41	—	—	—
Aethylen	Spur	—	—	—
Wasserstoff	3,94	—	—	—
Stickstoff	Spur	—	—	—

100 k Buchenholz geben etwa 45 k Essig (mit 4 k Essigsäure und 1,1 k Holzgeist), 23 k Kohle und 4 k Theer, somit 28 k Gase, welche mit 20 bis 25° entweichend nach obigen Analysen im Durchschnitt bestehen aus: Kohlensäure 20,0, Kohlenoxyd 7,0, Methan 0,5, Wasserstoff 0,05, Wasser 0,45. Der theoretische Brennwerth dieser Gase beträgt nur 24,000 cal; unter Berücksichtigung der Wärmeverluste durch die grosse Menge Kohlensäure und Wasserdampf wird der practisch ausnutzbare Brennwerth aber so gering, dass die Verbrennung der Gase kaum lohnend erscheint. (Pol. J. **2.** 35—37. 1880.)

Die Salicylsäure in der Wollwaarenbranche, von F. v. HEYDEN. An Garnen, denen bei dem Einfetten gleichzeitig Salicylsäure (ungefähr 1 Thl. auf 500 Thle. der dazu verwendeten Flüssigkeit) zugesetzt wird, sind nach langer Zeit weder Moder- noch Strohflecken zu bemerken, ebenso fällt der gewöhnlich auftretende ranzige Geruch vollständig weg. Tuchwaaren werden, indem man bei der letzten wässerigen Behandlung Salicylsäure zusetzt, vor denselben Uebelständen bewahrt. Bei Baumwollenwaaren hat der Zusatz desselben Mittels die gute Wirkung, den unausstehlichen Geruch, welchen die in Verwendung kommenden Appretursubstanzen im heissen Wasser annehmen, zu beseitigen und dem Verderben derselben vorzubeugen. (REIMANN'S Färber-Ztg. **11.** 326; Pol. Notizbl. **21.** 335—36.)

Bergwerksbetrieb Oesterreichs im Jahre 1879.

Producte	Metr. Ctr.	gegen 1878		Procente
I. *Bergbauproduction.*				
Golderz	2 365	+	637	36,80
Silbererz	107 733	+	9 256	9,40
Quecksilbererz	391 705	+	84 035	27,30
Kupfererz	42 697	+	9 222	27,54
Eisenerz	6 282 463	—	379 128	5,70
Bleierz	109 604	+	6 157	5,90
Nickel- und Cobalterz	274	—	488,31	64,40
Zinkerz	193 887	—	139 978	41,92
Zinnerz	5 978		—	—
Wismutherz	48,26		—	—
Antimonerz	1 725	+	856,60	25,29
Arsenikerz	—		—	—
Uranerz	72,27	+	1,06	1,49
Wolframerz	69,58	—	85,42	55,11
Chromerz	3 053	+	2 743	885,00
Schwefelerz	86 795	+	2 244	2,65
Alaun- und Vitriolschieter	1 171 249	+	76 446	6,98
Braunstein	34 337	—	7 499	17,92
Bergöl	9 664	+	3 319	52,30
Graphit	114 909	—	6 562	5,40
Asphalt	1 856	+	1 459	367,50
Braunkohlen	79 059 352	+	6 648 322	9,18
Steinkohlen	53 786 049	+	3 003 858	5,91
II. *Hüttenproduction.*				
Gold	0,17	+	0,00075	0,40
Silber	295,35	+	4,442	1,50
Quecksilber	4 285,3	+	585,3	15,80
Kupfer	2 582	—	452	14,90
Frischroheisen	2 559 531	—	77 939	2,90
Gussroheisen	298 864	+	4 367	1,40
Blei	59 803	+	3 691	6,60
Glätte	32 012	—	3 413	9,60
Nickelspeise	50	—	10,5	17,35
Zink	32 807	—	3 419	9,43
Zinn	332	+	76	29,68
Wismuth	4,25		—	—
Antimon	846	+	105,36	14,22
Arsenik	68	—	3	4,2
Urangelb	34,34		—	—
Schwefel	2 098	—	3 392	61,78
Schwefelkohlenstoff	596	+	202	51,26
Vitriolstein	60 168	+	1 148	1,94
Oleum- und Schwefelsäure	120 025	+	26 412	28,22
Eisenvitriol	13 736	—	2 826	17,06
Alaun	19 725	+	1 560	8,58
Mineralfarben (excl. Urangelb)	13 439	—	1 672	11,06

(B.-H.-Z. **42.** 368. 1880.)

Ueber Guthrie's Kryohydrate, von Heinrich Offer. (Vorläufige Mittheilung siehe **80.** 482). Bei der Untersuchung der Gefrierpunkte verschiedener Salzlösungen war Guthrie zur *Entdeckung* eigenthümlicher Erstarrungsproducte gelangt, die er mit dem Namen „Kryohydrate“

bezeichnet hat. Dieselben sind ganz bestimmte Hydrate der betreffenden Salze, die einen fixen Gefrier-, resp Schmelzpunkt besitzen, und in welchen er sich das Salz mit dem Eise in chemischer Verbindung denkt. Bereits 1877 hatte PFAUNDLER in einer theoretischen Betrachtung gezeigt, dass die von GUTHRIE gefundenen Eigenschaften der Kryohydrate in derselben Weise einem Gemenge von Salz und Eis zukommen würden, und als solche betrachte er die Kryohydrate. Für dieselbe Auffassung tritt Vf. in einer Abhandlung ein, welcher wir die nachstehenden Einwände gegen die Exiztenz der Kryohydrate als chemischer Verbindungen entnehmen.

Zunächst spricht gegen die chemische Verbindung das Mengenverhältniss, in dem sich in den einzelnen Kryohydraten das Wasser mit dem Salze verbindet. So enthält das Kryohydrat des NH_4Cl 12,4 Wasser, das des KCl 16,61, des Na_2CO_3 92,75, des K_2SO_4 114,2 Wasser etc. Wir finden also überall Zahlen, welche kein stöchiometrisches Gesetz ausdrücken und mit viel grösserer Wahrscheinlichkeit für mechanische Gemenge sprechen.

Weiter ist der Umstand hervorzuheben, dass kein Kryohydrat beim Erstarren einen deutlichen reinen Krystall bildet, was ja für chemische Verbindungen bekanntlich ganz charakteristisch ist; vielmehr bildet sich stets eine opake, verworren krystallinische Masse.

Wurden Kryohydrate in Alkohol gebracht, so beobachtete man, wie von den äusseren Schichten ausgehend, das Eis aus der Verbindung herausgelöst wurde und das Salz als flaumartige Hülle des in der Mitte unveränderten Kryohydrates zurückblieb; erst bei längerer Einwirkung zerfiel die ganze Masse. Wurde umgekehrt ein Kryohydrat in kaltes Wasser gegeben, so verwandelte sich zunächst die äusserste Schicht desselben in durchsichtiges Eis; diese Eisschale vergrösserte sich auf Kosten des Kryohydratkernes nach innen vorschreitend, bis auch der Kern verschwunden war und eine dem Kryohydrat gleich grosse Eismasse übrig blieb. Hier hat offenbar das Wasser aus dem Gemische allmälig das Salz ausgelaugt.

Mit vier verschiedenen Kryohydraten wurden calorimetrische Messungen der Lösungswärmen gemacht, und die gefundene Abkühlung verglichen mit derjenigen, welche unter gleichen Temperaturbedingungen das Salz und das Eis des Kryohydrates einzeln liefern. In allen Versuchen waren die Differenzen zwischen der Wärmeabsorption des Kryohydrates und der der getrennten Bestandtheile so klein, dass sie innerhalb der Versuchsfehler lagen und gleich Null geachtet werden müssen.

Endlich hat OFFER auch noch die spec. Gewichte mehrerer Kryohydrate mit denen ihrer Bestandtheile verglichen und in einer Reihe von Fällen eine ziemlich gute Uebereinstimmung gefunden.

Vf. glaubt sich schliesslich zur Behauptung berechtigt, dass, wenn auch die aus den angeführten Versuchen erhaltenen Resultate keinen sicheren positiven Beweis für die Richtigkeit der Annahme ergeben, dass die Kryohydrate Gemenge seien, sie dennoch im Vereine mit den erwähnten theoretischen Erwägungen geeignet sind, dieser Annahme einen grossen Grad von Wahrscheinlichkeit zu verleihen. (Wien. Sitzungsber. **81.** II. 1058; Naturf. **13.** 444.)

Wassergas als Brennstoff der Zukunft, von JULIUS QUAGLIO. Schon seit den 20er Jahren haben zahlreiche Versuche stattgefunden, um Wasserdampf mittels Kohle zu zersetzen und hierdurch ein Gasgemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure zu erhalten, keines dieser Verfahren aber hat in der Praxis ein grösseres Feld erobern können, indem die Kosten der Herstellung des Wassergases sich relativ höher als jene des Steinkohlengases calculirten. Die meisten dieser älteren Versuche beruhen auf dem Princip der Zersetzung des Wassers oder Dampfes in mit Kohle gefüllten Retorten, welche durch äussere Heizung glühend gehalten wurden. Abweichend hiervon sind die Erfindungen von LOWE und STRONG, welche den Process der Wasserzersetzung, statt in Retorten, in vertikalen Schachtöfen vornehmen und die Erhitzung der Kohle, des Dampfes und des Gases nicht durch äussere Heizung, sondern durch Verbrennung der Kohle selbst, abwechselnd in einer Luft- und in einer Dampfatmosphäre, hervorbringen. LOWE bezweckte hauptsächlich die Herstellung von Leuchtgas mittels Anthracit oder anderer fester, stückförmiger Kohle und flüssigen Kohlenwasserstoffen. STRONG erzeugt in erster Linie nichtleuchtendes Wassergas, welches durch seine billigen Herstellungskosten für alle Erwärmungszwecke von noch kaum geahnter Wichtigkeit zu werden verspricht; durch einen secundären Process kann dieses Gas mittels flüssiger oder fester Kohlenwasserstoffe carburirt, das ist leuchtend gemacht werden. Das erste Werk, nach diesem System, wurde 1879 in Yonkers von der „Yonkers Fuel Gas Company" errichtet und haben sich Anfang dieses Jahres zwei grössere Gesellschaften gebildet, wovon die eine „Metropolitan Fuel Gas Company" die Stadt New-York mit Heizgas zu versehen bestimmt ist, die andere „Strong Gas Fuel and Light Company" das übrige Territorium des Staates New-York als Operationsplatz zur Einführung des Strong-Systemes sich erkoren hat. Wir stehen somit nun am Beginn einer neuen Periode der Verwendung der uns von der Natur gelieferten Rohmaterialien für Beleuchtungs- und Heizungszwecke, wobei noch besonders hervorzuheben ist, dass das neue System die verschiedensten Arten von Rohstoff, welche gegenwärtig als untergeordnet betrachtet werden und sehr billig zu haben sind, wie z. B. die Staubkohle, nutzbar zu machen gestattet. Ausgedehnte Versuche in Amerika und Europa (Schweden) erwiesen, dass nicht nur alle Gattungen

von kohlehaltigen Rohstoffen, von reinem Anthracit bis zum ordinären Stichtorfe, anwendbar sind sondern auch, dass in allen Fällen nahezu die gleiche Qualität Heizgases gewonnen wird. Es wird daher proponirt, dass das Brennmaterial in geeigneten Centralwerken in Gas verwandelt und den Consumenten mittels Röhren, gleichwie das Leuchtgas, geliefert werden soll. Die Verbrennung des Wassergases ist so vollkommen, dass seine Flamme, jener des Alkohol in Reinheit gleichend, doch dreimal so viel Intensität besitzend, keinerlei Rauch entwickelt und keinen wärmeverzehrenden Russ auf dem Topfe oder Heizapparat hinterlässt. Das Wassergas ist ausserdem besonders geeignet zu Beleuchtungszwecken durch Vermischung mit lichtgebenden Kohlenwasserstoffen, welche auf verschiedenen Wegen und durch Anwendung der verschiedenartigsten Materialien bewerkstelligt werden kann. In Amerika beabsichtigt man ausser den Rohrleitungen, welche gegenwärtig in Form von Leuchtgas den Einwohnern der Städte Licht liefern, mittels eines zweiten Rohrnetzes jedem Wärme und Kraft in Form von Wassergas auf die bequemste und billigste Weise zugänglich zu machen, und ist es allerdings eine wichtige Aufgabe der Gegenwart, auch in diesem Zweige der Wissenschaft die Theorie mit der Praxis mehr in Einklang zu bringen und dem gigantischen Verluste an Arbeit und Kapital, den die gegenwärtige Verwendung der Brennmaterialien mit sich führt, ein Ende zu machen. (Ind. Bl. **17.** 282—83. 5. Aug.)

Patente: E. DREYSSIG, Ravensburg. *Verfahren zur Herstellung eines Theerfirnisses.* Erwärmen des Theers mit hydraulischem Kalk auf 70°. Die Masse bleibt geschmeidig, wird von Säure nicht angegriffen und wirkt fäulnisswidrig. (D. P. 10685. 13. Nov. 1879.) — J. ENGELS, Kalk. *Sprengmittel aus Pyroxylin, Nitroglycerin, Pyropapier, Nitrostärke, Nitromannit und Wasserglas,* welches bei niedriger Temperatur mit oder ohne Zündhütchen explodirt. (D. P. 10232. 28. Nov. 1879.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu ein Beiblatt.

№ 5. **Chemisches Central-Blatt.** 2. Febr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Th. Carnelley, *Verdampfung ohne Schmelzung.* Der Vf. hat in der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 16. Decbr. die von ihm früher (**80,** 641) beschriebenen Versuche ausgeführt. Der Apparat, der zur Erhaltung von Eis in festem Zustande über Temperaturen von 0° diente, bestand aus einer $^3/_4$ Zoll weiten und 5—6 Fuss langen Glasröhre, am oberen Ende mit einem starkwandigen, horizontalen Rohre verbunden. Das Ganze wurde mit Quecksilber gefüllt, das offene Ende mit dem Daumen verschlossen und dann in eine Quecksilberwanne 10 Zoll tief unter die Oberfläche des Quecksilbers getaucht. Hierdurch bildete sich in dem oberen Theile des Apparates ein langes Vacuum, welches mit einer Kältemischung umgeben wurde. Man liess jetzt eine geringe Menge ausgekochten Wassers in der Röhre hinaufsteigen, welches, auf dem Quecksilber schwimmend, die Kugel eines kleinen Thermometers umschloss, das im Inneren der Röhre hing. Alsbald war das Wasser gefroren. Man hob hierauf die Röhre soweit aus dem Quecksilber, dass ihr unteres Ende noch 3 Zoll untertauchte. Infolge dessen sank das Quecksilber in der Röhre, und zwischen ihm und dem Eise entstand ein Zwischenraum. Das Eis bildete einen Pfropfen, der den unteren kürzeren Theil des Vacuums von dem oberen, langen trennte. Durch Erwärmen der Röhre an der Stelle, wo das Eis sich befand, schmolz letzteres oberflächlich ab, und hierdurch entstand eine Communication zwischen beiden Räumen. Durch weiteres Erhitzen verwandelte sich das Eis in Dampf, welcher sich in dem oberen von einer Kältemischung umgebenen Schenkel sofort condensirte, und das Vacuum blieb erhalten. Der Vf. theilte der Gesellschaft mit, dass er auf diese Weise Eis bis 180°C. erhitzt habe, ohne dass es schmolz. Bei dem in der Sitzung ausgeführten Versuche stieg das Thermometer nur bis 30°C., weil die Eismenge zu gross war, und sich infolge ihrer Schwere von dem Thermometer löste. Zum Beweise, dass das Eis wirklich heiss war, wurde ein Eispfropfen in ein kleines Calorimeter mit Wasser gebracht, dessen Temperatur alsbald stieg, während sie beim Einbringen von gewöhnlichem Eis fallen muss.

Der Vf. zeigte darauf zwei Versuche mit Campher und mit Quecksilberchlorid, welche vorzüglich gelangen. Der Campher war in einer an dem einen Ende geschlossenen Glasröhre enthalten, die mit dem anderen Ende mit einer Sprengelpumpe verbunden war. Wurde die Röhre erhitzt, so schmolz der Campher; sobald man aber die Sprengelpumpe in Thätigkeit setzte, wurde die geschmolzene Masse wieder fest, obgleich man mit dem Erhitzen fortfuhr. Das Quecksilberchlorid wurde bei vermindertem Drucke ebenfalls einige Grad über seinem Schmelzpunkte erhitzt, ohne zu schmelzen; als man aber Luft in den Raum eintreten liess, und dadurch den gewöhnlichen Atmosphärendruck herstellte, schmolz die Substanz und begann alsbald zu sieden. (Chem. N. **42.** 313. 23. [16.] Dec. 1880. London, Chem. Soc.)

F. Schulze-Berge, *Galvanische Spannung zwischen Metallen und Gasen.* Der Vf. hat den 8. April 1880 der Wiener Akademie ein versiegeltes Schreiben eingesandt, dessen Eröffnung er in der Sitzung vom 2. Dec. erbat. Es wurden daraus die folgenden Punkte veröffentlicht:

1. Zwischen zwei aus demselben Metall hergestellten Condensatorplatten lässt sich eine electrische Differenz dadurch erzeugen, dass man die eine mit einem anderen Gase bedeckt, als die andere. So erscheint z. B. eine mit Wasserstoff bedeckte Platinplatte positiv, eine der Einwirkung von Ozon ausgesetzte negativ gegen eine mit atmosphärischer Luft bedeckte.

2. Die electrische Differenz der beiden Platten nimmt mit der Zeit ab, ohne jedoch immer vollständig zu verschwinden.

3. Bringt man die mit atmosphärischer Luft bedeckte Platte in beständige Verbindung mit der Erde und compensirt ihre Differenz gegen die mit fremdem Gase bedeckte, indem man künstlich der letzteren Electricität aus einer Quelle von bekanntem Potentialwerth zuführt, isolirt alsdann die letztere, so zeigt sich nach einigen Minuten das Potential derselben in derjenigen Richtung geändert, in welcher sie vor der Compensation gegen die mit Luft bedeckte erregt schien. Die Ablenkung der Electrometernadel, durch welche sich diese Veränderung des Potentials kundgiebt, wird aber nicht verstärkt, sondern vermindert, wenn die Condensatorplatten von einander entfernt werden, so dass der Condensator eine mit der Theorie nicht übereinstimmende anomale Wirkung auszuüben scheint.

4. Diese Anomalie lässt sich heben durch die Annahme, dass bei der Berührung des Metalls mit dem Gase sich eine electrische Doppelschicht an der Grenzfläche bildet, welche bei der Entfernung des Gases von der Platte verschwindet. In dieser Annahme finden auch die in 1. angegebenen Thatsachen ihre volle Erklärung.

5. Der von Exner in seiner am 17. Juli 1879 der Wiener Akademie vorgelegten Abhandlung versuchte Nachweis der in 1. ausgesprochenen Thatsache ist nicht stichhaltig, da seine Deutung des ersten der auf Seite 16 des Separatabdruckes jener Abhandlung mitgetheilten Versuche mit der Potentialtheorie nicht im Einklang ist, während bei beiden eine von Exner übersehene Quelle der electrischen Erregung vorhanden ist, welche ihren Grund in folgender Thatsache hat.

6. Berührt ein Platindraht eine Silbermasse an einer von einer Chloratmosphäre umgebenen Stelle, so tritt zwischen den beiden Metallen eine Potentialdifferenz von fast genau 1 Daniell auf, sobald das Chlor Gelegenheit gewinnt, sich zwischen die beiden Metallmassen einzudrängen. Das Platin ladet sich dabei positiv gegen das Silber. (Wien. Anz. 238—39. [2.] Dec. 1880.)

W. N. Hartley, Ueber die *wahrscheinliche Absorption der Sonnenstrahlen durch das atmosphärische Ozon.* Der Vf. erinnert an die neuen Versuche von Cornu über die Verkürzung des Sonnenspectrums in seinem violetten Theile. Dieser Beobachter hat das Sonnenspectrum in verschiedenen Höhen photographirt. Er fand, dass dasselbe in der grössten Höhe im Mittag am längsten war; die Abkürzung beruht demnach in einer Wirkung der Atmosphäre. Aus verschiedenen Umständen schliesst der Verf., dass diese Absorption höchst wahrscheinlich dem atmosphärischen Ozon zuzuschreiben ist; auch die blaue Farbe der Atmosphäre rührt nach ihm zum grössten Theil vom Ozon her, da sie weder durch Wasserdampf, noch durch Stickstoff, noch durch Sauerstoff erzeugt werden kann. Weitere Mittheilungen hierüber werden in Aussicht gestellt. (Chem. N. **42.** 268. 26. [18.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

W. N. Hartley, Ueber das *Absorptionsspectrum des Ozons.* Der Vf. giebt eine Photographie desselben, welche mittels des Funkens der Leydener Flasche erhalten wurde. Die Absorptionsbanden erstrecken sich von den Wellenlängen 285—233, wenn 1 Vol. Ozon auf 2000 Vol. Sauerstoff kommt. Grosse Sorgfalt ist angewendet worden, das Gas völlig frei von Chlor und Oxyden des Stickstoffs zu machen. Die mittlere Wellenlänge des vom Ozon gebildeten Spectrums ist 256; hieraus berechnet der Vf. die Vibrationsgeschwindigkeit des Ozonmoleküls auf 1231 Billionen in der Secunde. (Chem. N. **42.** 268. 26. [18.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

M. Schmitz, Ueber das von *F. Schmidt und Haensch gebaute Halbschatten-Polarisations-Instrument mit Quarzkeilcompensation für Lampenlicht.* (Zschr. d. Ver. f. Rübzuck.-Ind. **17.** 1098—1108. Dec. 1880.)

3. Anorganische Chemie.

A. R. Leeds, Ueber *Darstellung von Ozon durch Erhitzung sauerstoffhaltiger Substanzen.* Auf Grund gewisser theoretischer Ansichten, die Schönbein über den Zustand des Sauerstoffes in verschiedenen Körpern ausgesprochen hat, ist die Annahme ausgesprochen worden, dass man aus diesen das Ozon durch Erwärmen müsse entwickeln können, und zu diesen Substanzen rechnete er die Oxyde und Superoxyde aller edlen *Metalle, die Superoxyde* und einige Säuren der unedlen Metalle und einige Oxyde nicht*metallischer Elemente.* Obgleich diese Annahme als irrig erscheinen musste wegen der

Zersetzbarkeit des Ozons durch Wärme, hat nicht nur SCHÖNBEIN thatsächliche Beweise dafür beizubringen versucht, sondern sie hat auch Aufnahme in dem Werke von ENGLER: „Historisch-kritische Studien über das Ozon" gefunden. Der Vf. zeigt nun, dass bei Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd (beide sowohl in natürlichem Zustande, als auch künstlich dargestellt), ferner bei Quecksilber- und Silberoxyd die anscheinende Ozonreaction nur auf Unreinigkeiten in den angewendeten Substanzen und auf die Wirkung des Sauerstoffs auf diese Substanzen zurückzuführen ist. Dasselbe wurde für die Ueberjodsäure dargethan, von der BELLUCCI angiebt, dass sie beim Erhitzen auf 130—135° Ozon giebt. Die Annahme BELLUCCI's, dass Jodsäure bei der Krystallisation Ozon bildet, ist ebenfalls incorrect, indem der Vf. zeigt, dass die Ozonreaction nach gehöriger Reinigung der Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren verschwindet. (Chem. N. **42.** 304. 17. Dec. [14. Nov.] 1880. Amer. Chem. Soc. New-York.)

E. Demarçay, Ueber ein *neues Derivat des Schwefelstickstoffs.* (Vergl. S. 21.) Der Schwefelstickstoff liefert mit dem gelben Schwefelchlorid (S_2Cl_2) verschiedene Verbindungen wie FORDOS und GÉLIS bereits gezeigt haben. Diese Verbindungen, von denen sie weiter nichts als die Existenz angegeben haben, verdienen gleichwohl Beachtung. Der Vf. beschreibt eine derselben, welche sich bildet, sobald der Chlorschwefel in grossem Ueberschusse ist. Die Einwirkung vollzieht sich in der Wärme, und damit sie sich gut vollende, muss der Chlorschwefel mit seinem gleichen Vol. Chloroform verdünnt werden. Es scheidet sich alsbald in der Flüssigkeit ein gelbes Krystallpulver aus, dessen Menge rasch zunimmt. Bei Abwesenheit von Chloroform würde sich die Verbindung in amorphem Zustande abscheiden und so fein vertheilt sein, dass sie die ganze Flüssigkeit erfüllt. Man erhält das Gemenge in gelindem Sieden, bis das abgeschiedene Pulver völlig frei von Schwefelstickstoff ist und eine reine gelbe Farbe zeigt. Die Reaction findet übrigens unter Wärmeentwicklung statt. Das gelbe Pulver wird filtrirt, mit warmem Chloroform gewaschen und in einem Luftstrome getrocknet. Es erscheint darnach goldgelb und unter dem Mikroskop krystallinisch, ist unlöslich oder fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, nur ein wenig löslich in Chloroform und etwas leichter löslich in Thionylchlorid. Aus dieser Lösung scheidet es sich in schwach bräunlich gefärbten Krystallnadeln ab. Seine Zusammensetzung ist S_4N_3Cl. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$3N_2S_2 + S_2Cl_2 = 2S_4N_3Cl.$$

Es scheint der Wärme besser zu widerstehen als der Schwefelstickstoff und verändert sich nur langsam in feuchter Luft, gar nicht in trockner Luft. Es löst sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich bald trübt und ein schwarzes Pulver abscheidet, welches in Ammoniak mit violetter Farbe löslich ist; dasselbe wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht. Der gelbe Körper löst sich auch in concentrirter reiner Salpeters. anscheinend ohne chemische Veränderung; diese Lösung, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure verdampft, scheidet ziemlich voluminöse, citronengelbe Krystallblättchen ab. Von ihrer Mutterlauge durch Auspressen in Fliesspapier befreit, besitzt sie die Zusammensetzung $S_4N_3NO_3$. Diese Verbindung verhält sich wie die vorhergehende, sie zersetzt sich freiwillig nach einigen Tagen und detonirt ziemlich lebhaft, wenn man sie in dem Rohre erhitzt. Das Chlorid, S_4N_3Cl, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure Chlorwasserstoff und giebt eine gelbe Lösung, welche sich unverändert aufbewahren lässt. Wird diese mit ihrem 4—5 fachen Vol. Eisessigsäure versetzt, so scheidet sie schöne blassgelbe Krystallnadeln ab, welche nach dem Trocknen die Zusammensetzung $S_4N_3SO_4H$ besitzen. Dieselben sind beständig und lassen sich in trockner Luft beliebig lange aufbewahren. Durch Wasser werden sie wie die vorigen zersetzt.

Es folgt aus diesen Thatsachen, dass das Radical S_4N_3 fähig ist, die Rolle einer Base, oder wenn man will, eines Alkoholradicales zu spielen, dessen Zusammensetzung durch die Formel $(N{\equiv}S)_3{\equiv}S{-}$ ausgedrückt wird. Hiernach würde es den Sulfinen von CAHOURS, z. B. Trimethylsulfin, $(CH_3)_3{\equiv}S{-}$, nahe stehen. Die Stabilität der Gruppe (S_4N_3) scheint die Ursache davon zu sein, dass es sich bei einigen Reactionen bildet, bei denen man seine Entstehung nicht erwartet, z. B. bei der Wirkung des Thionylchlorides auf Schwefelstickstoff; aber diese Reaction ist noch nicht aufgeklärt genug, um jetzt bereits darüber sprechen zu können.

Der Vf. nennt das obige Radical *Thiotrithiazyl*, und dem entsprechend das Radical SN *Thiazyl.* Die oben beschriebenen Verbindungen sind dann als das Chlorid, Nitrat, resp. Sulfat des Thiotrithiazyls zu betrachten. (C. r. **91.** 1066—68. [27.*] Dec. 1880.)

J. C. Hamilton, Ueber die *Bildung von Kohlenstofftetrabromid bei der fabrikmässigen Gewinnung des Broms.* Beim Umdestilliren einer Quantität rohen Broms wurde als Rückstand eine bei 90,1° schmelzende Substanz erhalten, welche sich beim Sieden mit einer alkoholischen Natronlösung zersetzte und einen Niederschlag von Bromnatrium hinterliess. Die Analyse ergab einen Gehalt von 97,1 p. c. Brom, was der Formel des *Kohlenstofftetrabromides* entspricht. Wahrscheinlich ist der Körper durch Einwirkung

von Brom auf die organische Substanz des Seewassers entstanden. (Chem. N. **42.** 288. 10. [3.] Dec. 1880. London, Chem. Soc.)

J. Emerson Reynolds, Ueber das *Atomgewicht des Berylliums.* Der Vf. macht auf einige Punkte aufmerksam, welche gegen die Zulässigkeit der Resultate von Nilson und Pettersson sprechen. (Chem. N. **42.** 273—74. 3. Dec. 1880. Dublin.)

Carl Seuberlich, *Zur Darstellung von Ferrocyankalium.* Die Notiz von Lunge (**80.** 747) über Darstellung von Ferricyankalium durch Kochen einer starken alkalischen Lösung von Ferrocyankalium hat den Vf. veranlasst, hierüber einige Versuche anzustellen. Die Resultate waren unbefriedigend, indem man höchstens 21,8 p. c. des Cyanürs umwandeln konnte. Eine vollständige Umwandlung wurde dagegen erzielt, als man das sich bildende Aetzkali durch eine starke Säure band. 10 g Ferrocyankalium wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit Bleisuperoxyd in geringem Ueberschusse versetzt und dann unter beständigem Rühren verdünnte Salzsäure hinzugefügt. Es ist ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure, ungefähr 8 p. c. der theoretischen Menge, nöthig. Neutralisirt man diesen Ueberschuss nach dem Abfiltriren mit Soda, so erhält man nach dem Abdampfen ein sehr schönes reines Salz, und die Mutterlauge enthält keine andere Verunreinigung, als das mit entstehende Chlorkalium und Chlornatrium. Auch mit Mennige lässt sich die Oxydation bewirken, doch nur in der Wärme und durch viel grössere Mengen Salzsäure. Mit Mangansuperoxyd gelingt die Oxydation schon in der Kälte leicht. (Pol. J. **238.** 482—84. Ende Dec. 1880. Moskau.)

A. D. van Riemsdijk, *Näheres über das Blicken des Goldes.* (B.-H.-Z. **40.** 2—3. 7. Jan. 1880. Utrecht.)

R. Engel, Ueber *unterphosphorigsaures Platinoxydul.* Dasselbe wurde durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Platinchlorid erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Essigsäure; in Salpetersäure und Chlorwasser löst es sich unter Oxydation. Bei 100° ist es unveränderlich, zersetzt sich bei hoher Temperatur wie alle Hypophosphite unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff. Durch concentrirte siedende Kalilauge wird es zersetzt, wobei sich Platin abscheidet und Wasserstoff entwickelt. Mit Wasser aufgerührt, reducirt es schon in der Kälte, und zwar augenblicklich, die Salze des Silbers, Goldes, Quecksilbers und Palladiums; auch Kupfersulfat wird schon in der Kälte reducirt: nach 4—5 Minuten ist die Reduction vollendet, und beim Filtriren erhält man eine Flüssigkeit, welche absolut frei von Kupfer ist. Bei diesen Reactionen reducirt sich das Hypophosphit selbst theilweise. (C. r. **91.** 1068—70. [27.*] Dec. 1880.)

P. Solthien, *Abscheidung von Silber aus Legirungen zur Höllensteinbereitung.* Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst, verdünnt und durch möglichst wenig Salzsäure im Dunkeln ausgefällt; der Niederschlag in Ammoniak gelöst, in einen hohen Cylinder gefüllt, ein Kupferblechstreifen hineingestellt, der Cylinder verschlossen und unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Das ausgefällte Silber wird ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. (Arch. Pharm. [3.] **17.** 436—38. Ende Dec. 1880.)

D. Klein, Ueber *Natriumborowolframate:* Tetranatriumboroduodeciwolframat, Dinatriumboroduodeciwolframat. (C. r. **91.** 1070—71. [27.*] Dec. 1880.)

4. Organische Chemie.

E. Moritz, Ueber die *Synthese neuer Säuren aus der Pyruvinreihe.* II. Theil. *Isobutyryl* und *Butyrylameisensäure.* Der Vf. hat folgende Körper: Isobutyrylformylamid, Diisobutyryldicyanid, Isobutyrylameisensäure dargestellt und untersucht. Die Säure wurde durch Behandlung des Dicyanids mit Salzsäure und darauf folgendes Erhitzen im Wasserbade dargestellt; giesst man die Mischung, ehe sie kocht, in kaltes Wasser, so scheiden sich ölige Tropfen am Boden ab, welche später erstarren. Aus diesem Niederschlag konnten zwei verschiedene Substanzen isolirt werden, von denen die eine bei 187° schmilzt und in Natriumcarbonat löslich ist, während die andere bei 207—208° schmilzt und unlöslich darin ist. Der Vf. hat ferner das Butyrylformylamid, Dibutyryldicyanid und die Butyrylameisensäure studirt. Schliesslich bemerkt er, dass zuvor eine Methode zur Darstellung des Säurecyanids gefunden werden muss, um weitere Untersuchungen fruchtreich zu machen. (Chem. N. **42.** 268. 26. [18.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

Ad. Lieben, Ueber *Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren.* Der Vf. weist nach, dass den fetten Säuren die bis jetzt nicht beobachtete Eigenschaft zukommt, mit Chlorcalcium krystallinische Verbindungen zu liefern und studirt dann speciell die Verbindungen der *Buttersäure,* deren drei beschrieben werden, nämlich:

$$CaCl_2 + 2C_4H_8O_2 + 2H_2O$$
$$CaCl_2 + Ca(C_4H_7O_2)_2 + 4C_4H_8O_2$$
$$CaCl_2 + C_4H_8O_2.$$

Die erste entsteht durch Einwirkung von wenig Wasser auf eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure und bildet sich oft von selbst beim langen Aufbewahren solcher Lösungen, indem nach und nach Feuchtigkeit aus der Atmosphäre hineindiffundirt. Die zweite scheidet sich meist in Form einer krystallinischen Efflorescenz ab, wenn Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Kalk und Schwefelsäure der Verdunstung überlassen werden. Es findet dabei eine allmälig fortschreitende Zerlegung des Chlorcalciums durch Buttersäure statt, indem Chlorwasserstoff entweicht. Die dritte Verbindung endlich wird aus der ersten erhalten, indem man dieselbe durch lange Zeit bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder über Kalk und Chlorcalcium liegen lässt.

Sämmtliche Verbindungen sind ausnehmend hygroskopisch und zersetzlich, so dass ihre Reindarstellung wie ihre Analyse nur durch Anwendung gewisser Vorsichtsmassregeln gelingt, die in der Abhandlung dargelegt sind.

Auch wurde im Laufe der Untersuchung die Beobachtung gemacht, dass Schwefelsäure den Dampf von bei gewöhnlicher Temperatur verdunstender Buttersäure sehr reichlich aufnimmt, so dass es wahrscheinlich wird, dass die Schwefelsäure ähnlich wie das Chlorcalcium sich mit Buttersäure zu verbinden vermag. (Wien. Anz. 251—252. [9.*] Dec. 1880.)

Ad. Würtz, Ueber eine *sauerstoffhaltige, vom Aldol abstammende Base.* Unter dem Namen *Dialdan* hat der Vf. vor einiger Zeit eine Verbindung beschrieben, welche durch Condensation des Aldols entsteht, und welche sich aus dem Dialdol durch den Verlust von einem Molekül Wasser bilden würde. Dieses Produkt, welches man leicht im reinen Zustande erhalten kann, wenn man es mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, reagirt auf Ammoniak bei 100°. Man schliesst es in einen Kolben aus starkem grünen Glase mit überschüssigen wässrigen Ammoniak ein und erhitzt zwei Tage lang im Wasserbade. Das in kaltem Wasser wenig beständige Dialdan löst sich zuerst, und aus der Lösung scheidet sich bald eine farblose harzige Substanz ab. Dieses ist die neue Base. Eine erhebliche Menge bleibt davon im Wasser gelöst und schlägt sich erst nieder, wenn man die ammoniakalische Lösung zum Sieden erhitzt. Nach der Austreibung des Ammoniaks filtrirt man die Flüssigkeit siedend und vereinigt die dabei abgeschiedene weisse Masse mit der oben erwähnten harzigen Substanz. Hierauf löst man alles in Aether und trocknet den Rückstand nach der Verdunstung des letzteren im Vacuum. Die Substanz bläht sich auf und bildet nach dem Trocknen eine durchscheinende und amorphe Masse, welche sich leicht zu farblosen Schuppen oder Blättern umformt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_{28}N_2O_3$, und die Reaction, infolge deren dieser Körper entsteht, ist demnach:

$$2C_8H_{14}O_2 + 2NH_3 = C_{16}H_{28}N_2O_3 + 3H_2O.$$

Diese Masse ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die wässrige Lösung schmeckt stark bitter und besitzt eine deutlich alkalische Reaction. Längere Zeit sich selbst überlassen, trübt sie sich und scheidet eine weisse, amorphe in Wasser unlösliche Masse ab, welche dieselbe Zusammensetzung wie die lösliche Base zu haben scheint. Diese wässrige Lösung besitzt auch die eigenthümliche Eigenschaft, beim Sieden zu coaguliren; der in der Wärme abgeschiedene Körper löst sich nach der Abkühlung von neuem. Das Chlorhydrat der Base wurde auf folgende Weise erhalten. In die ätherische Lösung der Base leitete man vorsichtig einen langsamen Strom Chlorwasserstoff. Hierdurch bildete sich ein farbloser Absatz, welcher von der ätherischen Mutterlauge getrennt und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Hierbei verwandelte er sich in eine gelbliche Masse, welche leicht zu einem körnigen Pulver zerfällt. Dies ist das Chlorhydrat, welches sehr leicht löslich in Wasser ist, an der Luft zerfliesst und die Zusammensetzung, $C_{16}H_{28}N_2O_3, 2HCl$ hat. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats reagirt sauer; sie wird nicht durch Quecksilberchlorid gefällt und giebt mit Platinchlorid einen geringen Niederschlag, der das Aussehen des Ammoniumplatinchlorids besitzt und wahrscheinlich von einer geringen Spur beigemengten Ammoniaks herrührt. Mit Chlorgold giebt sie einen reichlichen in Alkohol löslichen Niederschlag. Aus der ätherischen Lösung der rohen Base hatten sich beim Aufbewahren feine glänzende Krystalle abgeschieden, welche der Vf. noch nicht analysirt hat.

Man erkennt, dass die aus dem Dialdan abstammende sauerstoffhaltige Base durch ihre Zusammensetzung und durch die Bitterkeit ihrer Lösung und ihres Chlorhydrates den natürlichen sauerstoffhaltigen Basen nahe steht. Das Dialdan ist ein Aldehyd, und es ist nicht unmöglich, dass Körper dieser Art bei der natürlichen Synthese der sauerstoffhaltigen Basen eine Rolle spielen. (*C. r.* **91.** 1030—32. [27.*] Dec. 1880.)

H. Byasson, Ueber die *Umwandlung des Chlorals in Metachloral.* Bekanntlich verwandelt sich das Chloral, welches in einem geschlossenen Gefässe aufbewahrt wird, nach einiger Zeit in einen in Wasser unlöslichen Körper, welcher mit dem Namen Metachloral bezeichnet wird. Diese Umwandlung findet statt, wenn das Präparat mit auch noch so grosser Sorgfalt gereinigt und noch so oft destillirt war. Der Vf. weist darauf hin, dass das wasserfreie Chloral mit grosser Hartnäckigkeit geringe Spuren von Schwefelsäure zurückhält, und dass, wenn man dieselbe beseitigt, die obige Umwandlung in Metachloral nicht eintritt. Es wurden drei Versuche nebeneinander ausgeführt. Das Chloral wurde in Röhren eingeschmolzen, mit $^1/_{100}$ seines Gewichtes Aetzbaryt gröblich gepulvert, geschüttelt und auf diese Weise von aller Schwefelsäure befreit, dann wurde es in drei Reihen getheilt: Die erste Reihe enthielt gewöhnliches wasserfreies Chloral, die zweite Reihe dasselbe mit einer Spur von Schwefelsäurehydrat, die dritte Reihe dasselbe mit einer Spur von Salzsäure. Die erste Reihe blieb vollständig unverändert; die zweite Reihe hatte sich nach etwa zwei Monaten im Lichte und nach fünf Monaten in der Dunkelheit getrübt; die dritte Reihe erst nach zehn Monaten im Lichte und siebzehn Monaten in der Dunkelheit. Nach Ablauf von zwei Jahren war das mit Schwefelsäure versetzte Chloral fast ganz in Metachloral übergegangen, das mit Salzsäure versetzte dagegen hatte sich nur sehr wenig verändert. Hieraus darf man in der That schliessen, dass die Schwefelsäure die Ursache der Umwandlung dieser Polymerisation ist, und dass man diese durch Schütteln des Chlorals mit Aetzbaryt verhindern kann. Der Vf. erklärt sich dieses folgendermassen: die Schwefelsäure verbindet sich zuerst mit einem Molekül Chloral zu einer Verbindung mit grösserer Affinität; allein diese ist sehr unbeständig und zersetzt sich wieder, um an Stelle der Schwefelsäure ein zweites Molekül Chloral aufzunehmen und damit das Metachloral zu bilden. Hierdurch wird die Schwefelsäure wieder frei und kann ihre Wirkung von neuem üben. (C. r. **91.** 1071—72. [27.] Dec. 1880.)

E. v. Lippmann, Ueber ein *Vorkommen von Saccharin im Osmosezucker.* In mehreren deutschen und österreichischen Zuckerfabriken war mir im Laufe der letzten Jahre mitgetheilt worden, dass sich zuweilen in osmosirten Producten der Zucker in einer anderen als der gewöhnlichen Krystallform vorfinde; da von einer Dimorphie des Rohrzuckers bisher nichts bekannt war, so erschien diese Thatsache sehr auffällig, und Vf. war daher bestrebt, sich Proben derartiger Zucker zu verschaffen. Erst in jüngster Zeit gelang es ihm aber, von befreundeter Seite ein solches Muster zu erhalten; in der That enthielt dasselbe einzelne Krystalle, die schon durch ihren äusseren Habitus leicht von den Zuckerkrystallen zu unterscheiden waren, und es gelang, durch Auslesen derselben eine zur Untersuchung genügende Menge zu isoliren.

Wenige Versuche mit dieser Substanz mussten genügen, um zu zeigen, dass kein Rohrzucker, sondern ein anderer, nur mit Zucker verunreinigter Körper vorlag; er erwies sich nämlich in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich, seine Lösungen besassen ein höheres Drehungsvermögen wie Zuckerlösungen gleicher Concentration, zeigten hingegen einen nur wenig süssen Geschmack. Diese Eigenschaften erweckten in dem Vf. die Vermuthung, jenen interessanten zuckerartigen Körper vor sich zu haben, mit dem Peligot jüngst die Wissenschaft bereichert hat: das Saccharin. Da ein Probeversuch zeigte, dass die Hauptmasse der Krystalle von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen wurde, was jene Ansicht bestärkte, so wurde der ganze Rest der Substanz nach Peligot's Vorschrift mit concentrirter Salpetersäure behandelt, welche den Zucker und alle sonstigen Verunreinigungen zerstört, während das Saccharin intact bleibt und aus der Lauge leicht gewonnen werden kann. Die mehrmals umkrystallisirte Substanz bildete durchsichtige, sehr schön ausgebildete Prismen, besass keinerlei Geschmack und reducirte Kupferlösung auch beim Kochen nicht. Bei 20°C. löst sich 1 Thl. in 8 Thln. Wasser, während heisses Wasser mit Leichtigkeit grosse Mengen löst. Heisse verdünnte Schwefelsäure oder concentrirte Kalilauge, sowie kalte concentrirte Salpetersäure sind ohne Einwirkung, heisse concentrirte Salpetersäure dagegen giebt Oxalsäure. Auch ist der Körper unter nur geringer Verkohlung zum grössten Theile unzersetzt flüchtig. Alles dieses lässt an der Identität mit Saccharin gar keinen Zweifel; auch das Drehungsvermögen wurde untersucht und mit Peligot's Zahl $[\alpha] = +93{,}5^0$ übereinstimmend befunden.

Das Vorkommen von Saccharin in den Producten der Zuckerfabrication, und speciell in Osmosezuckern, kann nicht Wunder nehmen, da ja dasselbe durch die Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker entsteht und mit Leichtigkeit durch Membranen diffundirt; es ist also sowohl zu seiner Entstehung als zu seiner Anhäufung im Laufe der Fabrication reichlich Gelegenheit geboten. (Zschr. d. Ver. f. Rübzuck.-Ind. **17.** 1111—1112. Dec. 1880.)

E. Külz, Ueber das *Drehungsvermögen des Glykogens.* (Pflüger's Arch. **24.** 85—90. Ende Dec. 1880.)

E. Külz, *Ueber den Glykogengehalt der Leber winterschlafender Murmelthiere und*

seine Bedeutung für die Abstammung des Glykogens. (PFLÜG. Arch. **24.** 74—80. Ende Dec. 1880.)

E. Külz, Ueber eine *Versuchsform Bernard's, welche die Entstehung des Glykogens aus Eiweiss beweisen soll.* (PFLÜG. Arch. **24.** 70—74. Ende Dec. 1880.)

E. Külz, *Bildet der Muskel selbständig Glykogen?* (PFLÜG. Arch. **24.** 64—70. Ende Dec. 1880.)

E. Külz, *Kommt Glykogen in der ersten Anlage des Hühnchens vor?* (PFLÜG. Arch. **24.** 61—64. Ende Dec. 1880.)

E. Külz, Ueber die *Natur des Zuckers in der todtenstarren Leber.* (PFLÜG. Arch. **24.** 52—57. Ende Dec. 1880.)

E. Külz, *Bewirkt Injection von kohlensaurem Natron in die Pfortader Schwund des Leberglykogens?* (PFLÜG. Arch. **24.** 48—52. Ende Dec. 1880.)

E. Külz, Ueber den *Einfluss der Abkühlung auf den Glykogengehalt der Leber.* (PFLÜG. Arch. **24.** 46—48. Ende Dec. 1880.)

E. Külz, Ueber den *Einfluss angestrengter Körperbewegung auf den Glykogengehalt der Leber.* (PFLÜG. Arch. **24.** 41—46. Ende Dec. 1880.)

E. Külz und **A. Bornträger,** Ueber die *Einwirkung von Mineralsäuren auf Glykogen.* (PFLÜG. Arch. **24.** 28—41. Ende Dec. 1880.)

E. Külz und **A. Bornträger,** Ueber die *elementare Zusammensetzung des Glykogens.* (PFLÜG. Arch. **24.** 19—27. Ende Dec. 1880.)

E. Külz, *Beiträge zur Lehre von der Glykogenbildung in der Leber.* (PFLÜG. Arch. **24.** 1—18. Ende Dec. 1880.)

A. R. Leeds, Ueber die *Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Verbindungen.* II. Mittheil. (**80.** 810). Das krystallinische Product, welches entsteht, wenn *Toluol* mit Untersalpetersäure behandelt wird und mehrere Monate steht, ist ein Gemenge von Oxalsäure und einer Substanz, welche die Elementarzusammensetzung der *Dioxybenzoësäure* hat, aber von dieser verschieden ist. Das aufschwimmende Oel besteht aus Orthonitrotoluol, welches beim Destilliren mit Wasser Benzoësäure und Dinitroparakresol giebt. Aus 250 g Toluol wurden 10 g reines Dinitrokresol (Victoriagelb) erhalten, und diese leichte Methode zur Darstellung dieses Farbstoffes dürfte vielleicht Anwendung in der Praxis finden. — *Xylol,* ebenso behandelt, giebt ein krystallinisches Product, welches aus Oxalsäure und Phtalsäure besteht. Der ölige Antheil des Productes ist Paranitroxylol. — *Phenol* giebt nur Pikrinsäure. (Chem. News **42.** 304. 17. Dec. [14. Nov.] 1880. Amer. Chem. Soc.)

Rudolf Wegscheider, Ueber *graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen.* Der Vf. entwickelt im Hinblick auf die Untersuchungen von THOMSEN und BARTH, denen zufolge für das Benzol die sogenannte Prismenformel anzunehmen ist, Formeln für das Naphtalin, Phenanthren und Anthracen. Für das Naphtalin genügen zwei Formeln den bekannten Thatsachen; sie enthalten die den beiden Benzolkernen gemeinsamen Kohlenstoffe in der Orthostellung, erklären das gleiche Verhalten der beiden Kerne, sowie die Entstehung von zwei isomeren Mono- und zehn Di-Substitutionsproducten. Beide Formeln lassen sich am einfachsten als Zehnecke schreiben und liefern ein klares Bild der Entstehungsweisen und Zersetzungen des Naphtalins; sie sind übrigens nur sehr wenig von einander verschieden. Für das Phenanthren werden, sowohl unter der Annahme, dass in diesem Körper drei condensirte Benzolkerne vorkommen, als auch unter der Voraussetzung, dass nur der Diphenylrest und die Gruppe C_2H_2, in welcher dann eine doppelte Bindung zu denken ist, Formeln aufgestellt, welche sich, sowie die des Anthracens, als Vierzehnecke darstellen lassen. (Wien. Anz. 242. [2.] Dec. Wien, BARTH's Lab. 1880.)

A. Rosenstiehl, Ueber die *Existenz dreier Rosaniline.* In seiner Arbeit über die Bildung des Anilinroths hat der Vf. die Existenz von drei verschiedenen Rosanilinen angegeben: 1. Das Rosanilin α, gebildet aus Paratoluidin und Anilin; 2. Das Rosanilin β, aus Orthotoluidin und Anilin, sowie auch Orthotoluidin allein; 3. Ein Rosanilin, welches er α-β nennt, und das aus Anilin, Paratoluidin und Orthotoluidin entsteht. Die Elementaranalyse dieser drei Verbindungen ergab Zahlen, welche, der HOFMANN'schen Rosanilinformel entsprechend, mit C_{20} bezeichnet werden müssen, und deshalb hat der Vf. dieselben für isomer angesehen. Er hat, um diese Ansicht zu verificiren, die Fuchsine durch Jodwasserstoffsäure zu reduciren, und die auf diese Weise regenerirten Alkaloide zu studiren versucht. Zufolge der Hypothese, welche in dem Molekül des Rosanilins die Alkaloidreste durch Stickstoff verbunden annimmt, wäre es rationell, anzunehmen, dass die nach der Reduction erhaltenen Alkaloide die Erzeuger des Rosanilins sind, aus dem sie gewonnen wurden. Allein in den letzten Jahren ist diese Hypothese durch die Arbeiten von E. und O. FISCHER zweifelhaft geworden. Der Vf. hat sich deshalb gefragt, ob die *Beweise, welche er für die Isomerie* der drei untersuchten Fuchsine beigebracht, noch ihre

Gültigkeit besitzen. In der That kann man nach der neuen Ansicht über die Structur des Rosanilins die Bildung von Alkaloiden, welche von denen, aus den sie entstanden, verschieden sind, für möglich halten. Aus diesem Grunde ist der Werth jener Beweisführung zweifelhaft. Anderentheils haben E. und O. FISCHER auf Grund anderer Versuche die Existenz isomerer Rosaniline ausser Zweifel gesetzt. Diese Autoren nehmen an, dass die vom Vf. dargestellten Körper homolog sind. Unter solchen Umständen hat der Vf. geglaubt, seine früheren Untersuchungen wieder aufnehmen zu müssen. Wir verfügen heute über Mittel, welche mit Bestimmtheit darüber zu entscheiden gestatten, ob die Rosaniline homolog oder isomer sind. Diese Frage, welche durch die Elementaranalyse schwer zu lösen ist, wird ohne Zweifel durch Umwandlnng der Rosaniline in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe und durch eine vergleichende Untersuchung dieser Kohlenwasserstoffe und der durch directe Synthese erhaltenen zu beantworten sein. (Bull. Par. **34**. 675—76. 20. Dec. 1880.)

W. H. Perkin, Ueber *künstlichen Indigo*. Der Vf. legt der chemischen Gesellschaft in London eine Probe dieses Präparates vor und beschreibt die Darstellung desselben nach BAEYER. Als Ausgang benutzt man das Toluol, C_7H_6O. Indigo kann also unter die Theerfarbstoffe gezählt werden. Man stellt daraus Zimmtsäure dar nach einem von PERKIN vor kurzem angegebenen Verfahren, welches indess sobald noch nicht zu practischer Anwendung gelangen wird. Die Zimmtsäure wird dann durch Salpetersäure in Nitrozimmtsäure verwandelt; von den beiden Isomeren kann nur die Orthozimmtsäure mit Erfolg benutzt werden. Durch gewisse Vorsichtsmassregeln erreicht man es, dass diese das Hauptproduct bei der Reaction bildet. Setzt man dieselbe Bromdämpfen aus, so wird Orthonitrodibromhydrozimmtsäure gebildet, welche durch Behandlung mit kaustischem Natron in Orthonitropropiolsäure übergeht; diese endlich wird durch Reduction mittels Traubenzucker in alkoholischer Lösung in Indigo umgewandelt. Die Stufenfolge bei diesem Process ist also: Toluol, C_7H_6O, Benzyldichlorid, C_6H_5, $CHCl_2$, Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$ Orthonitrozimmtsäure, $C_9H_7(NO_2)O_2$, Orthonitrodibromhydrozimmtsäure, $C_9H_7Br_2O_2(NO_2)$, Orthonitrophenylpropiolsäure, $C_9H_5(NO_2)O_2$, und endlich Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

BAEYER hat noch ein anderes Verfahren entdeckt, welches darin besteht, Orthonitrophenyloxakrylsäure auf 110° zu erhitzen, doch ist dieses weniger practisch als das obige. Der künstliche Indigo ist mit dem natürlichen in jeder Hinsicht identisch, er giebt mit Reductionsmitteln Indigküpe und mit Schwefelsäure eine lösliche Sulfosäure, welche Seide färbt. Die Bildung des Farbstoffes kann auf der zu färbenden Faser erfolgen indem man diese mit einer Mischung aus $C_9H_5(NO_2)O_2$ Alkali und Traubenzucker imprägnirt und dann mit Wasserdampf einige Minuten lang erhitzt. (Chem. N. **42.** 267 bis 68. 26. [18.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

M. Moriya, Ueber *Pfeffermünz-Camphor*. IV. Mittheilung aus dem Laboratorium von TOKIO. Im Jahre 1862 erklärte OPPENHEIM den Pfeffermünzcamphor für einen einatomigen Alkohol, $C_{10}H_{19}.HO$, und nannte ihn Menthol. Im Jahre 1876 zeigten BECKETT und WRIGHT, dass das Menthol mit der aromatischen und Paraffinreihe zusammenhänge. Die Substanz, welche der Vf. in Untersuchung genommen hatte, stammte von YONEZAWA. Das specifische Rotationsvermögen betrug —59,3°, das specifische Gew. 0,89 bei 15°; Schmelzpunkt 35—37°; Siedepunkt 210—212°; krystallisirt in langen Nadeln, ist löslich in absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig. Durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure bei 120° geht der Pfeffermünzcamphor in ein farbloses Oel, $C_{10}H_{18}O$, über, dessen Siedepunkt 204—205°, spec. Gew. 0,9032 ist; in Wasser unlöslich, löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Durch Einwirkung von Salpetersäure wurde ein explosiver Nitrokörper, wahrscheinlich $C_{10}H_{19}NO_2$ erhalten, der ein Amid, $C_{10}H_{19}NH_2$, giebt. Bei der Behandlung des Camphors mit seinem 20fachen Volum rauchender Salpetersäure entstand eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Abdampfen eine weisse, krystallinische, in Wasser lösliche, stickstofffreie Substanz gab; die Analyse stimmte mit der Zusammensetzung der normalen Brenzweinsäure überein. Brommenthol, $C_{10}H_{19}Br$, wurde ebenfalls dargestellt, und durch Einwirkung von Zinkchlorid erhielt man *Menthen*. Durch Abkühlung von Pfeffermünzöl, welches durch Destillation der Pflanze erhalten war, Absonderung der Krystalle und nachträgliches Fractioniren wurde eine Flüssigkeit gewonnen, von der der Vf. annimmt, dass sie diejenige ist, welche den Camphor in Lösung hält. Sie hat die Zusammensetzung, $C_{10}H_{18}O$. (Chem. N. **42.** 268. 26. [18.] Nov. 1880. London, Chem. Soc.)

P. T. Clève, Ueber die *Oxydationsproducte der Cholsäure*. Hierüber haben in letzter Zeit verschiedene Chemiker (LATSCHINOFF, DESTREM, TAPPEINER und EGGER) gearbeitet und mit abweichenden Resultaten. Der Vf., der sich gleichfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, ist zu folgendem Resultate gelangt.

Zur Oxydation diente eine kalte und verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat und *ne Lösung von reinem* cholsaurem Natrium. Die Reduction des Permanganats geht zu-

erst ziemlich rasch vorwärts, bis man ungefähr das doppelte Gewicht der Cholsäure zugesetzt hat; nachher nimmt die Intensität des Vorganges ab. Der Versuch wurde hier unterbrochen, das gebildete Superoxyd getrennt und die Lösung concentrirt. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss erhielt man einen amorphen Körper, welcher nach dem Trocknen glasglänzende, sehr electrische Fragmente bildete. In diesem Producte wurde vergeblich nach Fettsäuren gesucht. Es bildete sich auch nicht eine Spur von Essigsäure, wenn man bei 100° getrocknete Cholsäure angewendet hatte. Unterwirft man Cholsäure, die aus Alkohol krystallisirt war, der Oxydation, so erhält man mehrere Procent Essigsäure, woraus folgt, dass die krystallisirte Säure Alkohol enthält, und dass die Essigsäure nicht von der Cholsäure stammt. Es bildete sich auch Oxalsäure: als man 23,3 g trockne Säure anwendete, wurden 21 g von der amorphen Säure und 2,324 g $C_2H_2O_4$ erhalten, was keinem ganzen Molekül für ein Molekül Cholsäure entspricht. Es ist daher evident, dass die Oxalsäure nicht direct aus der Cholsäure entsteht. Das amorphe Product besteht zum grösseren Theile aus einem Körper, welcher im reinen Zustande kleine glänzende rhombische Prismen bildet. Die Zusammensetzung ist:

$$C_{50}H_{70}O_{17} + 4H_2O.$$

Das Krystallwasser entweicht leicht bei 100°. Mit verschiedenen Basen bildet dieser Körper Salze, welche meistens krystallinisch sind und die Formel $C_{25}H_{34}R_2O_9$ und $C_{25}H_{33}R_3O_9$ haben. Er ist also eine Art Anhydrid einer dreibasischen Säure.

Verlängert man die Einwirkung des Permanganats, so erhält man feste Producte, welche ebenfalls den Körper $C_{50}H_{70}O_{17}$, enthalten; ausserdem befindet sich eine grössere Menge Oxalsäure und eine amorphe, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Säure darin. Das Silbersalz der letzteren hat die Formel, $C_{23}H_{27}Ag_3O_{12}$, allein der Vf. erklärt diese Formel nicht für absolut sicher, weil sie erst der Ausdruck einer einzigen Analyse ist.

Als der Vf. nach Egger (**79.** 526) die Oxydation der Cholsäure durch Chromsäuremischung bewirkte, konnte er keine Bilinsäure erhalten, sondern statt deren nur den Körper $C_{50}H_{70}O_{17} + 4H_2O$ und eine in feinen Nadeln krystallisirende Säure, welche noch nicht in reinem Zustande dargestellt wurde. Bei Wiederholung der Versuche von Tappeiner wurden weder Essigsäure, noch andere Fettsäuren erhalten, welche, wie jener angiebt, hierbei entstehen sollen. Des Vf's. Resultate stimmen darnach mit denen von Kutscheroff (**80.** 133) überein. Die hauptsächlichsten Oxydationsproducte bestanden wiederum in dem Körper $C_{50}H_{70}O_{17}$ und in Cholansäure (Tappeiner). Der Vf. glaubt indess, dass die Formel der Cholansäure $C_{27}H_{36}O_7$, und dass sie dreibasisch ist. (C. r. **91.** 1073—74. [27.*] Dec. 1880.)

Carl Polstorff, Ueber einige *Derivate des Morphins*. 1. *Die Einwirkung des Kaliumferricyanids und anderer schwacher Oxydationsmittel auf Morphin, und das Oxymorphin Schützenberger's*. Oxydimorphinsulfat, Oxydimorphinchlorid, Methyloxydimorphinjodid, Methyloxydimorphinsulfat, Methyloxydimorphinhydroxyd. — 2. Einwirkung des Benzoylchlorides auf Morphin. Tribenzoylmorphin. — 3. Ueber Methylmorphinhydroxyd. (Arch. Pharm. [3.] **17.** 401—31. Ende Dec. 1880. Göttingen.)

Kleine Mittheilungen.

Paraffinanstrich für Mauern, von Auerbach. Vf. macht darauf aufmerksam, dass eine Auflösung von Paraffin in schweren Steinkohlentheerölen sich ausgezeichnet zum Hausanstrich eignet und speciell derjenigen Seiten, welche dem Regen besonders ausgesetzt sind. Mehrere hierauf bezügliche Versuche haben die besten Resultate ergeben, und Wände, welche früher bei Regenwetter so feucht wurden, dass die Tapeten sich loslösten, sind jetzt, nachdem die Mauer mit Paraffin gestrichen ist, vollständig trocken und absolut wasserdicht. Die Auflösung des Paraffins in schweren Steinkohlentheerölen bereitet man, indem man 1 Thl. in etwa 2 bis 3 Thln. Theerölen unter gelindem Erwärmen löst; es muss soviel Theeröl genommen werden, dass die Lösung auch beim Erkalten nicht völlig erstarrt. Zum Erwärmen kann heisses Wasser dienen, in welches man das Gefäss, welches das Paraffin und die Theeröle enthält, einstellt. Die so erhaltene Lösung wird auf die Mauer am besten an warmen Tagen aufgestrichen, wenn die Steine ausgetrocknet sind. Meist genügt Ein Anstrich, aber selbst, wenn man auch zwei Anstriche giebt, stellen sich die Kosten ganz bedeutend billiger als die eines Anstriches mit Oelfarbe. (Chem. Z.; Ind.-Bl. **17.** 271. 1880.)

Reinigung von Spiritus, von Mathias Rozsnayay. Es ist bekannt, dass der,

durch längere Zeit in Fässern auf dem Lager liegende Spiritus seine ursprünglich weisse Farbe verliert und mehr oder weniger gebräunt wird. Spiritushändler machen solchen Spiritus in der Art wieder weiss, dass sie in je 100 l Spiritus 5—10 g Kaliumpermanganat werfen; dadurch werden die von den Fusswänden übernommenen Tannin- und Farbstoffe, wie überhaupt alle organischen Substanzen oxydirt, so dass der reine, weisse Spiritus, über die sich am Boden absetzenden Braunsteinflocken, wieder abgezogen werden kann.

War der so behandelte Spiritus rectificirt und fuselfrei, dann gewinnt derselbe durch diese Procedur einen angenehmen, milden Geruch. Es oxydirt nämlich ein Theil des Spiritus und in Folge dieses Processes entsteht Essigäther, welcher den ihm eigenen angenehmen Geruch auch dem Spiritus mittheilt. Durch diesen Umstand verleitet, hat man das gleiche auch als ein rectificirendes Agens bei dem Raffiniren des Spiritus anzuwenden versucht. Aber, nachdem bei fuseligem, d. h. mit Amylalkohol verunreinigtem Spiritus ebenfalls nur Essigäther und essigsaurer Amyläther entsteht, jedoch nicht in solcher Menge, dass dessen angenehmer Geruch den unangenehmen des durch den Oxydationsprocess intact gebliebenen Amylalkohols vollständig verdecken könnte, so ist dieses Bestreben ein unvollkommenes, nur bei halbwegs fuselfreiem Spiritus zum Ziele führendes.

Durch andere oxydirende Mittel, wie durch salpetersaures Silber können demnach ebenfalls nur unvollkommene Resultate erzielt werden. Das in Spiritus aufgelöste salpetersaure Silberoxyd reducirt sich — vorzüglich bei Einwirkung des Lichtes — zu Silberoxyd, die Salpetersäure in statu nascenti verbindet sich mit dem oxydirten Spiritus zu Salpeteräther, welcher zwar etwas stärker riecht als Essigäther, aber dennoch — bei fuselreichem Spiritus — den unangenehmen Fuselgeruch nicht zu unterdrücken vermag. Es resultirt höchstens ein Spiritus mit unqualificirbarem Geruche.

Wenn das salpetersaure Silberoxyd, theilweise oder gänzlich, durch essigsaures Silberoxyd ersetzt wird, so entsteht dadurch wiederum ein anderer Geruch, welcher zwar, bei fuseligem Spiritus, immer unangenehm bleibt, bei fuselfreiem Spiritus jedoch als eine Veredelung des reinen Spiritusgeruches angesehen werden kann.

Durch Versetzen von rectificirtem Weingeist mit salpetersaurem und essigsaurem Silberoxyd hat Vf. ein Product erhalten, welches in sehr hervorragender Weise den angenehmen Cognacgeruch besass.

Wenn man also auch durch oxydirende Mittel, vorzüglich durch salpetersaures und essigsaures Silber, einen fuseligen Weingeist nicht fuselfrei machen kann, so entsteht doch durch die Behandlung eines fuselfreien Weingeistes mit den obigen Silbersalzen ein Weingeist mit lieblichem Geruche, welcher unter manchen Umständen als eine Veredelung betrachtet werden kann. (Ind.-Bl. 17. 433. 25. Nov. Arad.)

Zusatz zum Trinkwasser zur Tödtung mikroskopischer Thiere, von Langfeldt. Im September und October 1879 hat sich Vf. mit einer Reihe von Experimenten beschäftigt, welche den Zweck hatten, festzustellen, durch welche Zusätze zum Trinkwasser darin enthaltene mikroskopische Thiere zu Grunde gehen. Nur solche Zusätze berücksichtigte er, welche gleichzeitig als unschädliche Genussmittel gelten. Es waren Aufgüsse von thea viridis, von coffea arabica, Zusätze von Selterswasser, Brausepulver, schwache alkoholische Lösungen. Alle diese Ingredienzien in einer nicht gesundheitsschädlichen Menge dem mit mikroskopischen Thierchen geschwängerten Trinkwasser zugesetzt, erwirkten das Absterben derselben nach fünf Minuten nicht. Dagegen erzielte er mit *Citronensäure* den gewünschten Erfolg. Bei einem Zusatze von 1:2000 ($^1/_2$ g englischer Citronensäure in ein 1 Liter des von Infusionsthieren belebten Wassers) starben innerhalb 2 Minuten alle bis auf Cyclops und Wasserraupen.

Die Thiere, welche Vf. beobachtete, waren *Nais proboscidea, Anguillula fluviatilis, Euplotes charon, Oxytricha gibba, Zoothamnium nutans, Colpoda cucullus, Volvox globator, Loxophyllum lamella.* Bei den meisten erfolgte der Tod fast blitzartig; Anguillula und Nais machten zwei bis drei schlagende Bewegungen und rührten sich nicht mehr. Bei anderen Thieren bemerkte Vf. Abnahme der Schnelligkeit der Bewegung (Colpoda, Volvox) und gänzliche Bewegungslosigkeit nach etwa $^1/_4$ Minute. Oxytricha, Loxophyllum zeigten einige zuckende Lebensäusserungen während etwa noch $^1/_2$ Minute. Am längsten lebte Euplotes (fast $1^1/_2$ Minuten). Cyclops quadricornis starb nicht, nachdem er 5 Minuten in einer einprocentigen Citronensäurelösung gelegen hatte. Er schwamm, in sein Bassin darauf zurückgesetzt, mit gewohnter Schnelligkeit fort. Ebenso verhielt sich eine Wasserraupe.

Diese Versuche machte Vf. in der Weise, dass er auf das mit einem Wall von Glaserkitt umrandete Objectivglas mit einem Tropfglase eine bestimmte Anzahl Tropfen des Untersuchungswassers brachte und, während er die Thiere durch das Mikroskop beobachtete, von der Lösung des Ingredienz, der gewünschten Verbindung gemäss, eine bestimmte Tropfenzahl mittels desselben *Tropfglases* zusetzte und mit einem Glasstabe mischte.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass Thiere mit einem starken Chitinpanzer (Cyclops) *oder mit einer dickeren Epidermis* (Wasserraupe) in verdünnter Citronensäurelösung nicht sterben,

dass diejenigen aber, deren äussere Körperhülle von grosser Zartheit ist und von der Permeabilität, die theilweise mit zum Athmungsgeschäft befähigt, in einer Citronensäurelösung von 1 : 2000 in zwei Minuten sterben.

Da die meisten Geschöpfe im Trinkwasser der zweiten Kategorie angehören, die der ersten Kategorie ohnehin mit blossem Auge sichtbar sind, so ist in den Fällen, in welchen nicht schon der äussere Anblick das Vorhandensein lebender Thiere im Trinkwasser verräth, die gedachte Lösung das geeignete Schutzmittel gegen den Genuss dieser Thiere: dieselben, schwerer als Wasser, sinken in ca. 1 Minute nach ihrem Absterben zu Grunde, und der Geniessende lässt den letzten Rest des Trinkwassers im Gefäss. Der Säuregeschmack ist in dieser Verdünnung nicht unangenehm, auch der Preis erlaubt den allgemeinen Gebrauch. (Hann. Monatsschr. **3.** 8. 1880; Pharm. Centralh. **21.** 280—81. 12. Aug. 1880.)

Glycerintransparentseife auf kaltem Wege, von ALWIN ENGELHARDT. Um eine klare und schöne Transparentseife zu erhalten, muss man dafür sorgen, sich der besten Rohproducte zu bedienen. Ein vorzügliches Verfahren, nach welchem stets eine schöne Seife erzielt wird, ist folgendes. 20 Pfd. frischer Talg, 10 Pfd. Cochin Cocosöl werden auf 60° R. erwärmt. Sodann mischt man 15 Pfd. 40° Aetznatronlauge, 12 Pfd. 96 procent. Spiritus, 15 Pfd. Glycerin, 6 Pfd. Meliszucker in 2 Pfd. Wasser gelöst, erwärmt ebenfalls auf 60° R. und giebt die Mischung unter tüchtigem Rühren dem Fette langsam zu, so zwar, dass die Verbindung, resp. Verseifung wie bei Cocosseifen auf kaltem Wege eintritt. Nach erfolgter Seifenbildung, welche sofort unter lebhaftem Aufsteigen eintritt, färbt man die Seife, lässt sie etwas kälter werden, parfümirt sie und giebt sie in die Form, worin sie schnell erkalten muss. (Organ f. d. Oel- und Fetthandel. Ind.-Bl. **17.** 368. 7. Oct. 1880.)

Bestimmung des Cichoriengehaltes in verfälschtem Kaffee, von W. L. HIEPE. 25 g Kaffee werden in einer Platinschale eingeäschert, mit 100 ccm Wasser aufgenommen, die etwas alkalische Lösung mit verdünnter HNO_3 neutralisirt und das Chlor mit Silberlösung titrirt. Letztere wird von einer Stärke genommen, dass 1 ccm = 0,001 Cl ist. Aechter Kaffee enthält 0,03 p. c. Cl, resp. 25 g verlangen zur Titrirung 7,5 ccm Silberlösung. Cichorie dagegen enthält viel mehr Chlor, 0,28 p. c. Cl; es sind demnach zur Austitrirung von 25 g 70 ccm Silberlösung erforderlich. Man braucht also bei Anwendung von 25 g des zu untersuchenden Kaffees nur 7,5 ccm von der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter $AgNO_3$-Lösung abzuziehen und durch 0,625 zu dividiren, um direct den Procentsatz der beigemengten Cichorie zu finden. (Arch. Pharm. [3.] **17.** 370. Ende Nov. 1880.)

Borsäure als Conservativ für Fleisch, nach ENDEMANN. Der Vf. erklärt, dass nach seinen Versuchen die Borsäure an sich nichts zur Conservirung von Fleisch thut, sondern dass sie nur wirkt, indem sie die im Fleische enthaltenen phosphorsauren Salze in saure Salze verwandelt. Den gleichen Zweck erreicht man, wenn statt der Borsäure Salzsäure oder noch besser Phosphorsäure angewendet wird. Die sauren Phosphate erhalten das Fleisch; sind sie demselben irgendwie entnommen, z. B. durch Pökeln in Kochsalz, so kann Borsäure zur Conservirung des Fleisches nichts mehr leisten. (The Pharm. Journ. and Transact.; Arch. Pharm. [3.] **17.** 210. Sept. 1880.)

Reduction von Eisen in Eisenerzen und von Eisenoxyd zu Eisenoxydul mittels pulverisirten Zinks, von T. M. BROWN. Das Pulverisiren des Zinks geschieht in einem eisernen Mörser bei 210° C. Das zerkleinte Zink wird durch Siebe, welche 7, 10 und 13 Maschen per Quadratcentimeter besitzen, gesiebt und danach durch ein feines Seidenzeug gebeutelt. 0,3 g pulverisirtes Eisenerz werden mit ihrem zehnfachen Gewichte gebeutelten Zinks innig gemengt und diese Mischung in einen Porcellantiegel gegeben und mit dem gleichen Gewichte pulverisirten Zinks bedeckt. Den offenen Tiegel erhitzt man 10 Minuten lang bis zur dunkeln Rothgluth auf BUNSEN'S Brenner. Nach dem Abkühlen wird der Tiegel sammt Inhalt in einer starken Flasche mit heisser verdünnter Salzsäure überdeckt und rasch zum Kochen erhitzt. Das Zink und das reducirte Eisen lösen sich in wenigen Minuten. Die Flasche wird dann dicht verkorkt und nach dem Abkühlen das in der Lösung enthaltene Eisen mit übermangansaurem Salze titrirt. Bitumen enthaltende Erze müssen vor der Reduction geröstet werden. Aber selbst das Gas der Lampe vermag organische Substanzen in die Schmelzmasse zu führen und dadurch ein Dunkelwerden der Lösung des reducirten Erzes zu veranlassen. Um dieses zu verhüten, ist eine stärkere Decklage Zink zweckmässig, und darüber noch eine Lage von pulverisirtem Borax. Pulverisirtes Zink hat grosse Vortheile vor granulirtem Zink und Zinkblech bei der Reduction von eisenoxydhaltigen Lösungen zu Eisenoxydul. (J. Am. Soc. **1.** 96. 1880; B.-H.-Z. **39.** 344. 1880.)

Cedron als ein Substitut für Chinin. LAPELLIN macht auf eine Bohne aufmerksam, *welche die Einwohner von Centralamerika* gegen das kalte Fieber anwenden und die ein gutes

Substitut für Chinin sein soll. COIGNARD wandte das Mittel mit günstigem Erfolge in Puerto Arenas (Costa Rica) an, und die Aerzte St. PÈRE und QUESNEL fanden es wirksamer als schwefelsaures Chinin. Die Bohne wird in erbsengrosse Stücke zerschnitten, von welchen einige in den Intervallen zwischen den Fieberanfällen genommen werden. Diese Mandel oder Bohne stammt von Simaruba ferruginea. (Ber. Journ. of Pharm. **52.** 326; Arch. Pharm. [3.] **17.** 234. Sept.)

Absorption von Feuchtigkeit durch Glycerin, von ELI WILLIAMS. Der Vf. hat in einer Inaugural-Dissertation die Absorption der Feuchtigkeit durch Glycerin unter verschiedenen Umständen festgestellt:

1. Je 100 g Glycerin, spec. Gew. 1,25, wurden in 4 Schalen von 200 ccm Inhalt und von dem in der Tafel angegebenen Durchmesser gebracht. Die Schalen wurden am 1. Sept. in eine feuchte Kelleratmosphäre gesetzt und monatlich gewogen:

	Gewicht				Monatliche Zunahme			
Durchmesser	1. Oct.	1. Nov.	1. Dec.	1. Jan.	1. Oct.	1. Nov.	1. Dec.	1. Jan.
2,5 cm	102,0	103,7	103,8	104,1	2,0	1,7	0,1	0,3 p. c.
5,0 „	116,0	118,0	119,25	122,0	16,0	2,0	1,25	2,75 „
7,5 „	135,0	138,5	142,7	147,5	35,0	3,5	4,2	4,8 „
10,0 „	150,0	152,7	155,25	158,5	50,0	2,7	2,55	3,25 „

2. 100 g Glycerin, spec. Gew. 1,25, in einem Gefässe von 5 cm Durchmesser und 200 ccm Inhalt, ferner 100 g destillirtes Wasser in einem gleichgestalteten Gefässe wurden in einen grossen, fest verschlossenen Topf gestellt. Beim monatlichen Wägen der Schalen hatte die Schale mit Glycerin zu-, die mit Wasser abgenommen, wie folgt:

	Gewicht								
	Octob.	Nov.	Dec.	Jan.	Oct.	Nov.	Dec.	Jan.	
Glycerin:	108,0	112,0	114,0	115,7	8	4,0	2,0	1,7 p. c.	Zunahme
Wasser:	90,0	82,5	75,0	68,3	10	7,5	7,5	6,7 p. c.	Abnahme

(Amer. Journ. of Pharm. **52.** 10. 1880; Pharm. Centralh. **21.** 404. 11. Nov. 1880.)

Erkennung von Kohlentheerfarben, von JOHN SPILLER. Zur Erkennung und Unterscheidung der Theerfarben wird von Färbern vorzugsweise das Verhalten zu Gespinnstfasern benutzt, einige werden besonders leicht von Seide, andere von Wolle, wieder andere, wie Safranin von Baumwolle fixirt; auch die Beschaffenheit des Färbebades giebt einen Anhalt, Naphtalingelb verlangt ein saures, Phosphin (Chrysanilingelb) ein neutrales bis schwach alkalisches Bad. Bequemer zur Unterscheidung der Theerfarben ist die Anwendung concentrirter Schwefelsäure, die schon von geringen Mengen der Farbstoffe intensiv und characteristisch gefärbt wird. Nach SPILLER erhält man folgende Reactionen:

Concentrirte Schwefelsäure wird gefärbt von: Magdala (Naphtalin-Roth), blauschwarz; Safranin, grasgrün, b. st. Erwärmen indigoblau; Chrysoidin, tieforange, beim Erh. beinahe scharlachfarben; Alizarin, rubinroth oder dunkelrothbraun, Eosin, goldgelb; Naphtalingelb, schwer löslich erst gelb, Chrysanilingelb, gelb oder braun, fluorescirend; Aurin, gelbbraun, nicht fluorescirend; Atlasorange, rosaroth, beim Erhitzen scharlachroth; Atlasscharlach, scharlachroth, beim Erhitzen beständig; Bieberich-Scharlach R, schwarzblau oder tief purpurn; Bieberich-Scharlach B, blaugrün; Anilinscharlach, goldgelb, beim Erhitzen beständig; Indulin, schieferblau bis indigfarben; Rosanilin und alle Anilinviolette gelb oder braungelb; Phenylblau und Diphenylaminblau schwarzbraun; Jodgrün und Malachitgrün hellgelb, beim Erhitzen Jod entwickelnd; Citronin, hellzimmetfarben. Auch concentrirte Salzsäure eignet sich zur Unterscheidung einzelner Farben; Safranin giebt damit violette Lösung; Bieberich-Scharlach wird als rothes flockiges Pulver gefällt. In Verbindung mit den Ausfärbeversuchen genügen die Reactionen mit Schwefelsäure zur schnellen und sicheren Identificirung der angeführten Farbstoffe. (Chem. Z. Reimanns Färb. Z. **11.** 463. 1880.)

Explosion bei der Bereitung von Sauerstoff, von S. LIMOUSIN. Im Januar dieses Jahres ereignete sich ein Unglücksfall zu Cannes im Laboratorium von ARDISSON u. PONZIS, welche für die dort anwesende Kaiserin von Russland Sauerstoffgas zu bereiten hatten, und wo-

bei abermals die Erfahrung gemacht wurde, dass es höchst gefährlich ist, sich dazu des chlorsauren Kalis allein zu bedienen. Dass in dieser Weise verfahren wurde, geschah auf den Wunsch des kaiserlichen Leibarztes BOTKIN, der meinte, nur so ein möglichst reines Gas zu bekommen. ARDISSON erhitzte also das Salz in einer Retorte und sammelte das Gas in einem metallenen Behälter von 80—90 l Rauminhalt. Während nun die Entwicklung stürmisch und reichlich vor sich ging, was stets in der zweiten Periode der Operation geschieht, d. h. wenn das entstandene überchlorsaure Kali zur Zersetzung gelangt, erfolgte plötzlich im Gasometer selbst eine heftige Explosion, derselbe wurde zerschmettert und der zwischen Retorte und Gasometer stehende Mann zu Boden geworfen, aber Retorte und Waschflasche blieben unverletzt.

Die Ursache dieser Katastrophe ist nach dem Vf. folgende: Von dem auf hohe Temperatur gebrachten überchlorsauren Kali wurden Theilchen mechanisch in die Röhre übergeführt, welche die Retorte mit der Waschflasche verband. Die innere Fläche dieser aus vulkanisirtem Kautschuk bestehenden Röhre berührend, veranlassten die Entzündung, und das durch die Heftigkeit des Gasstromes unterhaltene Feuer erzeugte Kohlenwasserstoffgas, welches mit dem Sauerstoffe in den oberen Theil des Gasometers gelangte. Dadurch entstand aber ein explosibles Gasgemisch, welches sich unter dem Einflusse der hohen Temperatur der Gase und sehr wahrscheinlich auch unter dem Einflusse brennender Theilchen Schwefels oder überchlorsauren Kalis entzündete.

Es ist nämlich gar nichts Seltenes, feurige Partikel die Waschflasche durchstreifen und in die folgende Leitungsröhre gelangen zu sehen, wenn die Gasentwicklung stürmisch vor sich geht. Sowie nun jene Partikel mit dem Gasgemische in Berührung kommen, kann die Entzündung des letzteren gar nicht ausbleiben.

Da man nun weiss, dass die Bereitung des Sauerstoffgases aus chlorsaurem Kali äusserst ruhig und regelmässig erfolgt, wenn dieses Salz vorher mit einer gewissen Menge ausgeglühten Braunstein vermengt worden ist, so gebietet schon die Vorsicht, sich dazu nur eines solchen Gemenges zu bedienen. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **2.** 187—80. Aug. 1880; Pharm. C.-H. **21.** 399. 1880.)

Entfärbung aller Gewebe pflanzlichen oder thierischen Ursprungs, von J. M. CLEMENT. Nach einem französischen Patente werden die Stoffe zur Entfernung der Schlichte in Wasser getaucht, welchem man Hefe zugesetzt hat, es wird auf diese Weise eine Gährung der Schlichtestoffe bewirkt, welche nach 12 Stunden beendet ist. Hierauf kommt der Stoff in ein Oxydationsbad, bestehend aus 1000 l Wasser und 500 g eines neuen oxydirenden Salzes, indess richtet sich die Stärke des Bades nach dem Grade der Bleiche und der gewünschten Schnelligkeit. Nach einer Stunde kommt der Stoff in ein zweites Bad, bestehend aus 1000 l Wasser, 1500 g schweflig- oder unterschwefligsaures Salz, 750 g Schwefelsäure oder 875 g Salzsäure und 250 g kohlensaures Natron oder Kali. Nach zweistündiger Berührung spült man und bringt den Stoff in ein Bad von 370 g unterchlorigsaurem Natron oder Kali, 2500 g kohlensaurem Natron in 1000 l Wasser. Die Entfärbung von Baumwolle ist nach 8—10 Stunden meistens erreicht, man hat nur noch zu spülen, ein zweites Bad eine Stunde lang anzuwenden, wieder zu spülen und wie gewöhnlich zu appretiren. Bei Leinwand sind diese Operationen in derselben Reihenfolge zu wiederholen. Drei Operationen genügen meistens. Bei Wolle tritt an Stelle der Behandlung mit Hefe entweder eine Behandlung durch den Schweiss eines schon benutzten Bades oder dieselbe ist durch gereinigten Urin zu entschweissen. Man schmilzt die rohe Wolle zuerst mit Oelsäure oder houile tournante und wäscht sie nach 1—2 Stunden so lange mit warmem oder kaltem Wasser, als letzteres noch gefärbt abläuft. Man bringt sie darauf in ein Bad, bestehend aus 1000 l Wasser und 15 l einer präparirten Flüssigkeit (66 Vol.-Th. flüssiges Ammoniak und 33 Vol.-Th. Benzin oder ein anderer Kohlenwasserstoff). Das Gemisch wird gut umgerührt, dann wird die Wolle eingetaucht und wie gewöhnlich gewaschen. Die Entfettung und die Bleiche ist in wenigen Minuten beendet. Das Entfärben der Schwämme geschieht in Bädern von Oxydationsmitteln und einer Pflanzensäure, am besten Oxalsäure. Auch für schon benutzte wollene Artikel, Flanelle etc. kann das Verfahren verwendet werden. Neu ist das Verfahren in folgenden Punkten. 1. Anwendung neuer, noch nicht definirter, oxydirender Salze:

Erstes Salz:	Uebermangansaures Kali oder Natron	670 g
	Saures chromsaures Kali	330 g
Zweites Salz:	Uebermangansaures Kali oder Natron	450 g
	Saures chromsaures Kali	100 g
	Schwefligsaures Natron	390 g

Die Salze werden aufgelöst und zur Krystallisation eingedampft, sie krystallisiren leicht und zersetzen sich nicht beim Eindampfen. 2. Die Anwendung eines Bades, das stets schweflige Säure im nascirenden Zustande entwickelt, und die Anwendung von schweflig-, unterschweflig- und saurem unterschwefligsaurem Kali oder Natron. Das Ansäuern erfolgt nicht allein durch Mineralsäuren, sondern je nach der Feinheit des Stoffes oder des zu bleichenden Körpers mit Pflanzensäuren, z. B. Oxalsäure, Weinsäure etc. Das Bad soll thierische oder pflanzliche Faser nicht (?) angreifen. 3. Das Einschmelzen *soll ein Verfilzen oder Zerreissen der Faser bei einer der ersten Operationen verhindern, um eine feine Wolle* zu erhalten. (Ind. Bl. **17.** 341. 23. Sept. 1880.)

Farbenlichtdruck, nach Jos. Albert. Der Vf. stellt nach mehrfarbigen Originalen auf rein photographischem Wege mit Hülfe des Lichtdruckes getreue Copien in denselben Farben dar, also ohne Benutzung eines chromolithographischen Unterdruckes, ohne Benutzung des Pinsels, ohne Decken und Aussparen der Farben in den verschiedenen Negativen. Um dieses Resultat zu erzielen, fertigt er von dem farbigen Originale drei Negative an, eines worin durch Anwendung geeigneter Präparate und wohl auch durch Vorhalten eines farbigen Glases alle gelben Strahlen fehlen, ein zweites worin alle blauen und ein drittes worin alle rothen Strahlen nicht wiedergegeben sind. Wenn das erste Negativ auf eine Chromgelatineschicht gedruckt und in gelber Farbe abgezogen wird, erhält man ein Abbild aller im Original vorhandenen gelben Theile, das zweite in blau gedruckt liefert alle blauen, das dritte in roth gedruckt alle rothen Theile. Anstatt aber jede dieser Lichtdruckblatten für sich besonders abzuziehen, druckt Vf. auf ein weisses Papier erst die gelbe, dann die blaue und schliesslich die rothe Platte ab. Die drei Farben gelb, blau und roth geben da wo sie zusammen wirken, alle anderen Farben und Farbschattirungen getreu wieder. (Phot. Arch. **21.** 176. Oct. 1880.)

Untersuchung der Luft der Krankenhäuser während des gelben Fiebers, von Wm. von Sloeten. Der Vf. untersuchte mittels eines selbst construirten Saugapparates die Luft der Krankenhäuser während der Epidemie 1878, um festzustellen, ob die Atmosphäre mehr Keime stickstoffhaltiger organischer Gebilde enthalte als zu anderer Zeit, und in welchem Verhältnisse das freie Ammoniak sich zum Albuminoïd-Ammoniak verhalte. Das freie Ammoniak und das Albuminoïd-Ammoniak wurde nach Wanklyn, Smith und Chapmann's Methode bestimmt. Analyse der Luft während des gelben Fiebers, während der Monate September und October in der Derbigney-Strasse. 1 Million Cubikfuss enthalten:

Datum	Freies Ammoniak	Albuminoïd-Ammoniak	Datum	Freies Ammoniak	Albuminoïd-Ammoniak
Sept. 9	125,62	350,56 Gran	Octob. 21	120,02	230,04 Gran
„ 10	100,05	371,21	„ 22	118,56	226,05
„ 11	82,00	382,19	„ 23	112,06	203,05
„ 18	79,56	376,82	„ 24	111,56	201,03
„ 19	95,66	400,75	„ 25	90,06	225,76
„ 20	98,06	360,80	„ 26	85,67	203,03
„ 21	102,25	345,76	„ 27	83,04	180,16
„ 22	82,72	325,78	„ 28	85,09	170,22
„ 23	92,05	328,72	„ 29	89,70	162,00
„ 24	112,26	300,42	„ 30	76,22	150,02
„ 25	78,20	285,62	„ 31	70,06	147,22
„ 26	115,06	312,92	Nov. 1	82,42	142,07
„ 27	103,07	314,62	„ 2	79,23	120,78
„ 28	96,78	325,08	„ 3	76,79	110,22
„ 29	103,05	300,20	„ 4	60,05	92,07
„ 30	100,25	250,96	„ 5	56,62	85,66
Octob. 1	76,02	275,23	„ 6	50,64	84,75
„ 2	70,25	206,05	„ 7	40,40	75,00
„ 3	68,70	198,33	„ 8	32,07	62,06
„ 4	74,09	150,42	„ 9	32,09	61,80
„ 5	63,92	125,05	„ 10	31,00	61,02
„ 6	78,82	150,02	„ 11	31,67	60,72
„ 7	92,74	125,67	„ 12	32,66	55,66
„ 8	100,86	105,82	„ 13	33,00	53,04
„ 9	175,92	150,32	„ 14	34,06	52,63
„ 10	103,33	175,06	„ 15	35,66	48,60
„ 11	92,88	162,73	„ 16	34,03	44,55
„ 12	92,07	165,22	„ 17	31,68	46,87
„ 13	90,02	154,21	„ 18	27,32	43,66
„ 14	98,62	160,02	„ 19	23,02	56,52
„ 15	92,08	168,06	„ 20	26,24	55,03
„ 16	105,30	200,32	„ 21	27,45	52,90
„ 17	102,06	250,32	„ 22	24,00	49,60
„ 18	107,45	292,08	„ 23	23,22	48,07
„ 19	102,01	300,67	„ 24	23,31	47,25
„ 20	125,66	290,62			

Analyse der Luft in dem Hofe der Charity hospital School of medicine — Analyse der Luft über dem Dache der Charity hospital School of medicine.

Datum	Freies Ammoniak	Albuminoïd-Ammoniak	Datum	Freies Ammoniak	Albuminoïd-Ammoniak
Sept. 18	130,06	325,62 Gran	Sept. 19	38,62	86,42 Gran
„ 19	95,00	326,22	„ 25	38,42	76,02
„ 20	98,62	315,34	„ 30	39,42	88,46
„ 30	100,15	290,02	Octob. 5	30,24	72,08
Octob. 15	83,04	256,05	„ 10	24,02	56,04
„ 22	100,30	268,09	„ 15	28,82	64,57
„ 23	105,67	240,83	„ 25	35,22	64,25
„ 25	88,32	235,06	„ 31	24,46	52,65
Nov. 1	60,02	180,72	Nov. 3	23,39	48,65
„ 3	58,86	156,70	„ 10	28,02	43,02
„ 16	40,72	55,02			
„ 18	35,93	48,67			

Es geht aus diesen Analysen hervor, dass die Luft während der Epidemie mit Albuminoïd-Ammoniak beladen ist und diese Abnormität mit dem Fieber verschwindet. Ferner, dass die Luft, welche mit dem Boden nicht directe Verbindung hat, nicht so beladen ist, also hoch gelegene Orte am wenigsten von epidemischen Krankheiten heimgesucht werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. **1**. 263. 1880; Arch. Pharm. [3.] **17**. 390—92. 1880.)

Der Abel'sche Petroleum-Prüfungs-Apparat. Die meisten der bis jetzt zur Prüfung des Petroleums in Vorschlag gebrachten Apparate beruhen auf der Bestimmung des Entflammungspunktes, d. h. auf der Bestimmung derjenigen Temperatur, bei welchem das zu untersuchende Oel entzündliche Dämpfe entwickelt. Die Art des Prüfungsverfahrens beeinflusst jedoch die Höhe des Entflammungspunktes in nicht geringem Grade, so dass es vorkommen kann, dass mit demselben Apparate ganz verschiedene Resultate erhalten werden. Von den zwanzig Apparaten, welche der vor kurzem zusammengetretenen Petroleum-Commission zur Begutachtung vorgelegen haben, hat der in der Ueberschrift genannte Apparat den Sieg davongetragen. Die vom Reichsgesundheitsamte herausgegebenen Materialien enthalten neben der Beschreibung des Apparates u. a. folgende Angaben: In England ist der Abel'sche Apparat bereits gesetzlich eingeführt, in Deutschland steht seine amtliche Einführung bevor. Die Resultate sind infolge der Präcision des Baues, sowie der Versuchsanordnung immer gleichmässig dieselben, sie differirten bei den in England von Redword angestellten sehr zahlreichen Versuchen nie mehr als 1°F. oder 0,55°C., ein Resultat, welches nichts zu wünschen übrig lässt. Die im Reichsgesundheitsamte angestellten Versuche bestätigten die englischen Resultate in völlig befriedigender Weise. Redword hat ferner 1000 vergleichende Versuche mit dem alten englischen Normal-Prüfungsapparate und dem Abel'schen angestellt, um das Verhältniss bei den erhaltenen Zahlen zu ermitteln. Es wurden zu diesen Versuchen die verschiedensten auf den Londoner Werften lagernden Petroleumsorten angewendet. Die Differenzen schwanken zwischen 20 und 29°F. Auf Grund dieser Versuche ist in England der normirte Entflammungspunkt, der für den alten offenen Apparat 100°F. betrug, für den Abel'schen Apparat um 27°F. herabgesetzt worden, so dass laut Petroleum-Acte ein Petroleum im Abel'schen Apparate mindestens einen Entflammungspunkt von 73°F. haben muss, um im Handel zugelassen zu werden. Ein Nachtheil des Apparates, der bei der Wahl eines Normal-Prüfungs-Apparates nicht ohne Belang erscheinen dürfte, ist der, dass er eines umsichtigen geübten Beobachters bedarf, da bei Nichtbeachtung der einzelnen Bedingungen bedenkliche Versuchsfehler eintreten können. Die gleichzeitige Beobachtung des Thermometers, eines Pendels und des Entzündungsflämmcheus unter gleichzeitiger Hin- und Herbewegung des Schiebers erfordert eine nicht geringe Uebung. Eine Bezugsquelle für den Apparat hoffen wir demnächst angeben zu können. (Ind.-Bl. **17**. 464—65.)

Patente: Henry Glover, Silvertown. *Apparat zur Darstellung und Concentration von Schwefelsäure.* Die Verbrennungsgase der Pyrite gelangen durch eine mit Steinen ausgebaute Kammer, hier setzt sich der verflüchtigte Schwefel ab, welcher später durch Zutritt von Luft wieder verbrannt wird. Auf dieser Kammer befinden sich Platingefässe zur Concentration der Schwefelsäure. (D. P. 10834. 26. März. 1880.) — R. Grüneberg, Alt-Damm. Darstellung von *Kaliumsulfat aus Stassfurter Salzen.* (D. P. 10753. 13. Sept. 1879.) — H. Harmet, Denain. *Darstellung von Zink und Zinkweiss.* Zinkerze werden mit Holzkohle gemischt und in einem

Schachtofen mit Abzugsrohr geglüht. (D. P. 11197. 23. März. 1880.) — R. HASENCLEVER, Aachen. *Darstellung von saurem schwefligsaurem Kalk* aus Feuerungs- und Röstgasen. Zur Absorption dienen Thürme mit Kalkmilch. (D. P. 10710. 9. Dec. 1879.) — A. H. HASSALL und O. HEHNER, London. *Bereitung von Extracten von Thee, Kaffee und dergl.* (E. P. 3437. 26. August 1879.) — Hörder Bergwerks- und Hüttenverein, Hörde und Rheinische Stahlwerke, Ruhrort. Anwendung von magnesiafreiem Kalkstein zur *Herstellung basischer Ziegel* nach dem Thomas-Gilchrist-Verfahren. (D. P. 10683. 29, Oct. 1879 und D. P. 10631. 8. Jan. 1880.) — Hörder Bergw.- u. H.-Ver., Hörde u. Rhein. Stahlwerke, Ruhrort. *Entphosphorung im Bessemerprocesse* ohne Anwendung des Nachblasens, jedoch unter Zusatz von Flussspath. (D. P. 10472. 10. Sept. 1879.) — E. JACOBSEN, Berlin. *Darstellung von Benzoësäure, Benzoësäureäther und Benzaldehyd* neben organischen Säurechloriden etc. aus Benzotrichlorid, bez. aus -Dichlorid bei Gegenwart gewisser Metallsalze. (D. Pat. 11494. 7. Dec. 1879.) — O. JUNGHANN und UELSMANN, Königshütte. *Neuerungen in der Herstellung basischer Ofenfutter.* Kalkphosphate oder Knochenasche werden mit Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung angemacht. (D. P. 11360. 21. Dec. 1879.) — F. KNAPP, Braunschweig. *Darstellung von Eisensalzen für Zwecke der Gerberei.* (D. P. 10518. 25. Dec. 1879.) Zusatz-Patent zu 444. 21. Juni. 1879. — E. C. E. LABOIS und L. L. LABOIS, Paris. *Apparate zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure aus Schwefel- und Kupferkiesen.* Erhitzen der Pirite mit Holzkohlen und wiederholtes Erhitzen der entwickelten Dämpfe durch eine zweite Feuerung. Schliessliches Rösten der Pyrite. (D. P. 10561. 2. Nov. 1879.) — G. J. LACOMBE, Lille. *Behandlung von Soda und Potasche zur Gewinnung der Cyanide und Ferrocyanide.* (E. P. 3661. 13. Sept. 1879.) — R. LANCASTER, Kirdale. *Darstellung von Alkalien.* (E. P. 4122. 11. Oct. 1879.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 6. **Chemisches Central-Blatt.** 9. Febr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

C. Weigelt, *Asbestpappe als Ersatz des Sandbades.* Diese wird von der Strassburger Gummiwaarenfabrik R. Neddermann in Scheiben von 10—15 cm Durchmesser bei 2,5 mm Dicke zum Preise von 25 und 50 Pfennigen das Stück geliefert. Sie eignet sich als Unterlage für Bechergläser beim Erwärmen; auch in dünnerer Form für Verbrennungsröhren bei der Elementaranalyse. (Repert. anal. Chem. **1.** 9. 2. Jan. [Dec. 1880.] Rufach.)

E. Reichardt, *Luft- oder Pilzfilter.* Dasselbe besteht aus einer, wie eine Chlorcalciumröhre gestalteten Glasröhre, welche mit reiner Baumwolle, am besten derartiger für medicinische Zwecke besonders gereinigter, sogen. Verbandwolle, gefüllt ist. Sie wird mittels eines Stöpsels auf das vor Pilzkeimen zu schützende Gefäss gesetzt. (Repert. anal. Chem. **1.** 4. u. 5. 2. Jan. Jena.)

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *Chlorhydrate der Metallchloride und über die Reduction der Chloride durch Wasserstoff.* Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Metallchloride, sich mit den Wasserstoffsäuren zu bestimmten chemischen Verbindungen zu verbinden. Man kennt seit langer Zeit das Chlorhydrat des Goldchlorides und das Chlorhydrat des Platinchlorides. P. Boullay hat schon im Jahre 1827 zwei Chlorhydrate des Quecksilberchlorides beschrieben und giebt denselben die Formel $2HgCl, HCl$ und $4HgCl, HCl$. Im Anfange des Jahres 1880 hat Rindell in des Vf's. Laboratorium das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen und eine solche von der Formel $6HgCl, HCl + nHO$ dargestellt. Eine Publication dieser Arbeit wird später erfolgen. Die Zunahme der Löslichkeit des Chlorbleies, des Kupferchlorürs und des Chlorsilbers in concentrirter Chlorwasserstoffsäure scheint gleichfalls auf der Bildung von Verbindungen derselben Art zu beruhen. Der Vf. hat diese Chlorhydrate in den Kreis seiner thermischen Untersuchungen gezogen, nachdem auch Ditte (S. 36) dasselbe Gebiet, wenngleich von anderer Seite her, betreten hat. Dieser Umstand nöthigt den Vf. zur Mittheilung einer Reihe von Resultaten.

Cadmiumchlorhydrat. Eine in der Kälte gesättigte Lösung von Chlorcadmium wird durch gesättigte wässerige Salzsäure gefällt; der Niederschlag besteht anfangs nur aus Chlorcadmium, d. h. die Anfangsreaction ist fast genau dieselbe, wie bei der Fällung des Chlornatriums durch Salzsäure. Leitet man aber in die Flüssigkeit einen Strom von Chlorwasserstoffgas, so setzt sich das Chlorid in eine neue Verbindung um, welche schon in ihrem Aeusseren von jener verschieden ist; die Krystalle sind glänzender und härter und nehmen nicht selten die Länge und Breite von 5—6 mm an. Nach dem raschen Trocknen auf einer porösen Thonplatte besitzen die Krystalle die Zusammensetzung:

$$CdCl, HCl + 7HO.$$

Dieser Körper raucht an der Luft und giebt rasch Salzsäure ab, zu gleicher Zeit werden

die Krystalle trübe und verlieren ihren Glanz, sie befinden sich dann im Zustande der Dissociation; durch Wärme werden sie zersetzt. Gleichwohl vermag trocknes Chlorcadmium, wenn es in einer Atmosphäre von Salzsäuregas geschmolzen wird, Chlorwasserstoff zu absorbiren und bei hoher Temperatur noch Spuren davon, was darauf hinweist, dass die Temperaturgrenzen, innerhalb deren die Dissociation des Chlorhydrates erfolgt, von der gewöhnlichen Temperatur bis zur Rothglühhitze gehen.

Der Vf. hat die Bildungswärme des Cadmiumchlorhydrates gemessen; es genügt dazu, dasselbe in dem Wasser des Calorimeters zu lösen und die Lösungswärme mit der seiner Composanten und den Mischungswärmen beider Lösungen zu vergleichen. Die Lösungswärme des Salzes (191 g) bei 10,6° ist gleich —1,16 cal. Die Lösungswärme des Cadmiumchlorides bei derselben Temperatur gleich +1,5 cal, Chlorwasserstoffgas = +17,4 cal. Uebrigens haben CdCl (1 Aeq. = 2 l) + HCl (1 Aeq. = 2 l) bei 11° absorbirt: —0,04 cal. Aus diesen Daten ergiebt sich die Bildungswärme des neuen Chlorhydrates:

CdCl + HCl Gas + 7 HO flüssig entw. . . . +20,1 cal; Wasser fest: . . . . . +15,0 cal.

Diese Werthe sind sehr beträchtlich, sie können zwei Ursachen zugeschrieben werden: der Verbindungswärme des Chlorhydrates selbst, CdCl + HCl, und der Hydratationswärme. Die leichte Dissociation der Verbindung hat die Darstellung des Anhydrites bis jetzt unmöglich gemacht, indess darf wohl die eigentliche Hydratationswärme nicht als sehr beträchtlich angesehen werden, wenn man bedenkt, dass die Bildung des Chlorcadmiumhydrates, CdCl + 2 HO, nur +1,9 cal entwickelt, wenn man von flüssigem Wasser, und +0,5 cal, wenn man von festem Wasser ausgeht. Bei der Bildung des Chlorhydrates aus festem Wasser scheinen die 15,0 cal demnach wohl ihrer ganzen Menge nach von der Vereinigung des Chlorwasserstoffgases mit dem Chlorid herzurühren.

Cadmiumbromhydrat. Dasselbe wurde in schönen Krystallen auf ähnlichem Wege erhalten.

Cadmiumjodhydrat. Trocknes Jodcadmium absorbirt Jodwasserstoffgas; es löst sich ferner sehr leicht in gesättigter wässeriger Jodwasserstoffsäure auf; diese Lösung schied bei —25° eine schöne krystallinische Verbindung ab, welche allerdings auf der porösen Platte, durch die man sie trocknen wollte, zerfloss und nur eine geringe Menge einer gelblichen, krystallinischen, wasserfreien Substanz zurückliess, welche 5,3 p. c. Jodwasserstoff enthielt. Dies deutet auf die Existenz eines dissociirten Jodhydrates hin.

Bleichlorhydrat. Die Existenz desselben wird durch die Zunahme der Löslichkeit des Bleichlorides in conc. Salzsäure wahrscheinlich gemacht, doch konnte es bisher nicht isolirt werden, selbst nicht durch starke Abkühlung.

Bleijodhydrat. Rührt man Jodblei mit Wasser an und sättigt den Brei mit Jodwasserstoffsäure, so löst sich das Salz zuerst unter Erwärmung der Flüssigkeit, und beim Abkühlen scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung 2PbJ, HJ + 10HO aus; diese sind gelb, heller als die des Jodbleies, geben im Lichte und in Berührung mit Luft ihre Jodwasserstoffsäure ab und färben sich dabei durch Abscheidung einer gewissen Menge Jod roth. In der Wärme zersetzen sie sich uud lassen Jodblei zurück. Die Verbindung wird gleichfalls zersetzt, wenn man sie mit ihrem 24fachen Gewicht Wasser mischt, wobei dann unlösliches Jodblei und Jodwasserstoffsäure entstehen. Zwei Versuche wurden mit 17,931 g, resp. 6,206 g und 400 g Wasser bei 11,3° ausgeführt, wobei man — 3,8 cal für 679 g Salz erhielt. Hieraus folgt:

2PbJ + HJGas + 10HO flüssig entw. . . . + 23,3 cal; Wasser fest: + 16,1 cal.

Silberjodhydrat. Im Jahre 1856 hat H. Sainte-Claire Deville gelegentlich dieser Verbindung gedacht. Jodsilber löst sich nämlich in Jodwasserstoffsäure leicht auf, und die Lösung, welche an der Luft langsam Jodwasserstoff entwickelt, scheidet nach einer gewissen Zeit schöne Krystalle von der Zusammensetzung 3AgJ, HJ + 14 HO ab. Diese werden an der Luft und im Lichte gelb und zersetzten sich beim Erwärmen zu Silberjodid; durch Wasser werden sie in Jodwasserstoffsäure und in Silberjodid gespalten. Bei Gegenwart von 70 Thln. Wasser werden durch diese Reaction bei 11,3°: —2,1 cal absorbirt für 958 g. Hieraus folgt:

3AgJ + HJGas + 14 HO entw. . . . + 21,6 cal; Wasser fest: + 11,6 cal.

Diese Verbindung ist nicht die einzige, es giebt noch eine andere, in Jodwasserstoffsäure ausserordentlich leicht lösliche, welche indess bis jetzt noch nicht isolirt werden konnte. Alle diese Thatsachen zeigen, dass die Haloidsalze im Allgemeinen die Fähigkeit besitzen, sich mit den Wasserstoffsäuren zu verbinden. Die dabei entstandenen Verbindungen erinnern sowohl in Betreff der Grösse ihrer Wärmetönung, als auch durch ihre Existenz an die complexen Säuren, welche durch die Verbindung der Cyanwasserstoffsäure mit den Metallcyaniden entstehen. Man kann sie aber auch mit den Fluohydraten der

Fluoride und den Sulfhydraten der Sulfide vergleichen. Infolge ihrer beträchtlichen Bildungswärme und ihres Dissociationszustandes verdienen sie vom Standpunkte der chemischen Mechanik aus eine gewisse Beachtung, denn durch die hohe Bildungswärme der Chlorhydrate erklären sich mancherlei chemische Vorgänge, die bisher unerklärt waren; z. B. die Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch siedende, und selbst durch kalte Salzsäure unter Bildung von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber.

$$Hg_2Cl + nHCl = HgCl, nHCl + Hg.$$

Die Zersetzung des Quecksilberchlorürs für sich würde sich unter einer beträchtlichen Wärmeabsorption vollziehen:

$$Hg_2Cl = HgCl \text{ fest} + Hg \text{ flüssig, absorbirt} \ldots -9{,}5 \text{ cal.}$$

Dieses Chlorür lässt bei den Temperaturen, bei welchen sich die Reaction vollzieht, keinerlei Dissociation erkennen. Jedenfalls wird dieselbe aber durch die Bildung des Chlorhydrates bewirkt, bei welcher eine Wärmeentwickelung von mehr als 9,5 cal (festes Salz) stattfindet, wie sich aus den obenerwähnten Messungen von RINDELL ergiebt.

Dieselbe Erklärung, welche sich auf die Bildung gewisser Doppelchloride stützt, giebt auch Rechenschaft von der Umwandlung des Calomels in Sublimat unter dem Einflusse alkalischer Chloride, eine Umwandlung, welche, wie man weiss, oft schon zu Vergiftungen Veranlassung gegeben hat.

Die Bildung der metallischen Chlorhydrate spielt gleichfalls bei der Reduction der Metallchloride durch Wasserstoff eine Rolle. Die meisten Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Silber und Quecksilber zersetzen die Salzsäure unter geeigneten Temperaturverhältnissen: dies erklärt sich dadurch, dass die Bildungswärme der Metallchloride grösser ist, als die der Chlorwasserstoffsäure. Allein bekanntlich reducirt auch umgekehrt der Wasserstoff eine grössere Zahl von Metallchloriden unter Bildung von Salzsäure und Metall. Die Existenz dieser beiden umgekehrten Reactionen, welche von der relativen Masse der aufeinander wirkenden Reagentien und der Beseitigung der Reactionsproducte abhängt, ist seit dem Bestehen der modernen Chemie bekannt; sie widerspricht den Principien der Thermochemie nicht, unter der Bedingung, dass die beiden umgekehrten Reactionen unter Wärmeentwickelung erfolgen können.

Jodcadmium, Bromcadmium und Chlorcadmium erleiden, wenn sie im Wasserstoffstrome auf Rothgluth erhitzt werden, eine theilweise Reduction, die indess immer sehr unvollkommen bleibt. Es entwickelt sich Salzsäure, die mit dem überschüssigen Wasserstoff entweicht, und zugleich sublimirt metallisches Cadmium, gemischt mit einem grossen Ueberschuss von Chlor-, resp. Brom- oder Jodcadmium. Die letzteren Salze enthalten eine gewisse Menge gelber, basischer Salze, welche gleichzeitig mit entstanden sind. Diese Reductionen würden durch die Bildungswärme der Haloidsalze des Cadmiums, bei gewöhnlicher Temperatur gemessen, nicht erklärbar sein. Allein man muss zunächst beachten, dass diese Bildungswärmen bei Rothglühhitze jedenfalls eine erhebliche Veränderung erleiden, infolge des Gaszustandes der Haloidsalze und des Metalles, und ferner auch durch die allerdings unbekannten Variationen der specifischen Wärmen, zu deren Annahme man um so mehr berechtigt ist, als das gasförmige Chlor und Brom dem Gesetze von DULONG nicht folgen, und dass ihre Dichte mit der Temperatur rasch abnimmt. Nachdem diese Reserven gemacht sind, nehmen wir an, dass die Bildungswärmen des Jod- und Bromcadmiums, wie gross sie auch sein mögen, nicht bei der anscheinenden Reduction der Salze durch Wasserstoff interveniren. In der That geben diese beiden Salze, jedes für sich in einer Atmosphäre von Stickstoff erhitzt unter denselben Bedingungen, wie oben beschrieben ist, eine nicht unbeträchtliche Abscheidung von freiem Jod, resp. freiem Brom: sie sind dissociirt. Hiernach wird sich die Wirkung des Wasserstoffes nur darauf beschränken, dass er sich mit dem Brom und dem Jod verbindet und dadurch eben die Abscheidung desselben beschleunigt, ohne dass es nöthig ist, dass er eine fremde Energie zuführe, um das Brom vom Bromid, resp. das Jod vom Jodid zu trennen. Der Act der Erwärmung ist es, welche diese Energie liefert, wie bei jeder pyrogenen Zersetzung. Die Zersetzung des Bromcadmiums wird also durch die Mitwirkung von Hülfsenergien nur lebhafter gemacht, welche einerseits von der Bildung wahrnehmbarer Mengen von basischem Bromid und andererseits von der Entstehung von Bromhydrat herrühren, Verbindungen, welche übrigens selbst dissociirbar sind. Dasselbe gilt für das Jodcadmium. Was das Chlorcadmium betrifft, so giebt dieses in reinem Stickstoff erhitzt unter den gleichen Bedingungen keine Spur von Chlor. Allein die Bildung secundärer Verbindungen, besonders des Chlorhydrats auf Kosten des Chlorids und die Intervention der supplementären Energie, welche hieraus resultirt, erklären die partielle Reduction, welche der Versuch ergiebt, entsprechend der *Gleichung:*

$$2CdCl + H = CdCl, HCl + Cd.$$

Das so gebildete Chlorhydrat, so gering auch seine Menge in jedem Augenblicke ist, erklärt die Reduction, weil es sich in dem Maasse, wie es sich bildet, zersetzt und immer wieder von neuem reagirt auf Kosten neuer Mengen Metallchlorid und Wasserstoff. Die Reductionen des Chlorbleies, Chlorsilbers etc. durch Wasserstoff scheinen einem analogen Processe ihre Entstehung zu verdanken. Dieser Mechanismus ist sehr allgemein in der Chemie und beweist den hohen Einfluss, welchen die Bildung secundärer und wenig beständiger Verbindungen ausübt, ein Einfluss, der bis jetzt wenig beachtet worden ist. (C. r. **91.** 1024—30. [27*] Dec. 1880.)

Laura Maude Passavant, Ueber das *specifische Volum des Chlorals.* Das Chloral wurde durch Behandlung von käuflicher umkrystallisirter Substanz mit concentrirter Schwefelsäure und nachfolgender zweimaliger Destillation über Kalk von jeder Spur Wasser befreit. Die Dampfdichte wurde = 72,21 gefunden, Siedepunkt = 97,73° spec. Gew. bei 0° verglichen mit Wasser von 4° ergab sich aus zwei Beobachtungen = 1,54179 und 1,54170. Es wurde ferner der Ausdehnungscoëfficient bestimmt. Die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit denen von Thorpe überein, differiren aber von den Kopp'schen. Für das specifische Volum beim Siedepunkte berechnet sich: 1,12602 und daraus das spes. Gew. $\frac{1,54179}{1,12602} = 1,3692$, verglichen mit Wasser bei 4°, und demnach das specifische Volum $\frac{147,01}{1,3692} = 107,37$. Diese Zahl kommt der von Thorpe berechneten (107,8) sehr nahe und zeigt, dass das Sauerstoffatom im Chloral denselben Werth hat, wie im Aldehyd. (Chem. News. **42.** 288. 10. [3.] Dec. 1880. London. Chem. Soc.)

D. O. Masson und **W. Ramsay,** Ueber die *specifischen Volume des Natriums, Broms und Phosphors beim Siedepunkt.* In der früher (**79.** 449) beschriebenen Weise wurden dieselben bestimmt. Das spec. Gew. des Natriums beim Siedepunkt wurde gleich 0,7414 gefunden, sein specifisches Volum beträgt also 1,349 und das Alomvolum (spec. Vol. × Atomgew.) gleich 31,0. Für Brom ergab sich das spec. Gew. = 2,9483, das spec. Vol. 0,3392 und als Atomvolum 27,135; endlich für Phosphor das spec. Gew.: 1,485, das spec. Vol.: 0,6734, das Atomvolum: 20,91. Die Vff. vergleichen hiernach die Atomgewichte der Elemente im freien und im gebundenen Zustande und knüpfen daran Betrachtungen über die Werthigkeit des Phosphors. (Chem. News. **42.** 287 u. 288. 10. [3.] Dec. 1880. London. Chem. Soc.; Ber. Chem. Ges. **13.** 2145. 2146. 2147. 1880.)

W. N. Hartley, *Untersuchungen über die Beziehungen der Molekularstructur der Kohlenstoffverbindungen zu deren Absorptionsspectren.* Eine vorläufige Mittheilung über diesen Gegenstand wurde im Juni des vergangenen Jahres (**80.** 482) gegeben. Der vorliegende ausführliche Bericht zerfällt in 5 Thle. Der 1. Thl. enthält allgemeine Schlussfolgerungen über die Natur der actinischen Absorption durch verschiedene Kohlenwasserstoffe. Im 2. Thle. werden Versuche beschrieben, welche zeigen, dass im Allgemeinen die Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette einen diactinischen Character besitzen. Im 3. Thle. discutirt der Vf. die Natur der actinischen Absorption, welche durch verschiedene geschlossene Kohlenstoffketten ausgeübt wird. Verschiedene Thatsachen werden herbeigebracht, um zu zeigen, dass die Formeln, welche für den Camphor und die Camphorsäure, sowie für die Terpene vorgeschlagen wurden, in Bezug auf die Structur des Kohlenstoffkernes nur correct sind, wenn dieser wie bei den erstgenannten durch eine geschlossene Kette mit einfacher Bindung, und wie bei den Terpenen als eine solche mit zwei Paar doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen dargestellt wird. Das Benzolhexachlorid zeigt keine Absorptionsbanden. Der 4. Thl. handelt von den Absorptionsspectren der condensirten Benzolkerne. Die Thatsache, dass Substanzen wie Naphtalin und Anthracen noch im Zustande höchster Verdünnung eine actinische Absorption ausüben, (a. a. O.) wurde von neuem bestätigt und die Aufmerksamkeit auf das Vorhandensein einer Reihe von Absorptionsbanden in dem Naphtalin- und Anthracenspectrum gelenkt. Im 5. Thle. endlich behandelt der Vf. die Ursache der Absorptionsbanden in den Spectren des Benzols und seiner Derivate. Theoretische Betrachtungen führen zu dem Schluss, dass im Allgemeinen die actinische Absorption durch die Vibration der Moleküle als Ganzes bewirkt wird, dass dagegen die selective Absorption ihre Ursache in einer Reihenfolge secundärer Vibrationen hat. (Chem. News. **42.** 288—89. 10. [3.] Dec. 1880. London. Chem. Soc.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

A. Hansen, *Studien über die blaue Milch.* Das plötzliche Auftreten von blauen Flecken auf der Milch, welche oft ebenso plötzlich und räthselhaft wieder verschwinden, ist eine schon lange bekannte Thatsache. Erklärungen versuchte man verschiedene dafür zu geben. Borowsky, der 1788 zum ersten Mal diesen Gegenstand wissenschaftlich be-

handelte, glaubte, dass schlechte Weide und ein dadurch veranlasster Krankheitszustand des Viehes die Schuld trage. Hermstädt schob die Ursache auf eine Anzahl Pflanzen, die vom Vieh gefressen werden; Hedysarum, Onobrychis, Anchusa, Equisetum, Mercurialis wurden verdächtigt. Erst Fuchs und Ehrenberg kamen durch Impfversuche und mikroskopische Untersuchung zu dem Resultat, dass das Blauwerden durch Vibrionen veranlasst sei. Die Species erhielt den Namen Vibrio cyanogenus.

Der Vf. hat die Impfversuche von Fuchs, Haubner und Erdmann wiederholt und die Möglichkeit der fortgesetzten unbegrenzten Uebertragung des Contagiums bestätigt. Es ist aber nicht nur die Milch der geeignete Boden für die Bacterien, sondern dieselben können auch auf anderen Substraten, wie Pflanzenschleimen, Kartoffeln, Zucker- und Gummilösungen etc. leben; ebenfalls in der Cohn'schen Nährlösung für Bacterien. Diese Nährsubstrate werden jedoch nicht blau. Dass in ihnen dennoch das Contagium sich erhält, geht daraus hervor, dass man durch die aus den genannten Nährlösungen auf Milch übertragenen Bacterien in derselben Blaufärbung sicher erzeugt. Jede Kuhmilch ist zum Blauwerden geeignet, doch ist die Disposition dazu eine verschiedene. Die Milch wird nur vor der vollständigen Gerinnung blau; nach dem Gerinnen bewirken Impfungen keine Bläuung. Von äusseren Bedingungen sind Licht und Temperatur von geringem Einfluss für die Entwickelung der Pigmentbacterien, dagegen ist Sauerstoffzutritt unbedingt nöthig. Bedeckt man die Oberfläche blauer Milch mit einer Oelschicht, welche den Sauerstoff abhält, so geräth die Weiterentwickelung der blauen Flecke in Stillstand.

Ueber die chemische Beschaffenheit des Farbstoffes war schon früher die Vermuthung aufgestellt, das derselbe den Anilinfarbstoffen nahe stände oder gar ein solcher sei. Diese Frage lässt sich bis heute nicht entscheiden.

Bei der mikroskopischen Untersuchung erblickt man in der Milch, wenn sich auf dieser ein bläulicher Schimmer zu bilden beginnt, massenhaft bewegliche Bacterien von Stäbchenform. Sie vermehren sich lebhaft durch Theilung unter Production des blauen Farbstoffes. Die Bewegung wird bei diesem Theilungsprocess allmälig langsamer. Ein abweichendes Verhalten zeigen die Bacterien, wenn sie in einer der oben angeführten Nährlösungen cultivirt werden. Vf. benutzte als solche Altheeschleim und Cohn's Nährlösung. Die Stäbchen schreiten nämlich jetzt zur Sporenbildung. Das Ende eines Stäbchens schwillt blasig an, und endlich wird eine Spore abgetrennt. Die Sporen keimen nach 5—6 Tagen; die aus ihnen entstehende neue Generation weicht in der Gestalt von der ersten ab. Dennoch sind beide identisch, denn diese zweite Generation auf Milch gebracht, bewirkt Pigmentbildung. Ganz abweichende Formenbildung dieser Organismen beobachtete der Vf. in einer Nährlösung, welche aus Cohn'scher Flüssigkeit mit einem Zusatze von milchsaurem Ammoniak bestand. Die blau gewordene Flüssigkeit zeigte ein schleimiges Häutchen, welches aus runden Zellen bestand, die ein starkes Lichtbrechungsvermögen besitzen. Diese Form, die beim Verbleiben in der Nährlösung noch einige weitere Veränderungen zeigt, geht, auf Milch gebracht, wieder in die oben beschriebene Stäbchenform über. Es ist somit kein Zweifel, dass die Bacterien, welche das Blauwerden der Milch veranlassen, mit dem Wechsel des Substrates bedeutende morphologische Wandlungen erleiden. Den Schluss der Arbeit bildet eine Vergleichung der erhaltenen Thatsachen mit den theoretischen Anschauungen über die Bacterienformen, namentlich mit den einander entgegenstehenden Ansichten Cohn's und Nägeli's. (Beitr. Biolog. Pflanz. **3.** 2. 1880.; Pharm. C.-H. **2.** 20—21. 13. Jan.)

E. T. Cox, *Antimonoxydgänge in Mexiko.* Dieselben treten in der Nähe von Sonora, etwa 48 km von dem Golf von Californien entfernt, auf. Der District ist bergig und besteht zumeist aus bröckligen, porösen Gesteinen, welche der Hauptsache nach Granit oder subcarboner Kalkstein sind und von Porphyr- und Trachitgängen durchzogen werden. Ueberdies treten noch Antimonoxydgänge von 1,2—6 m Mächtigkeit auf, welche bisher auf 9 m Tiefe verfolgt wurden. Die Fläche, innerhalb welcher man die genannten Erzlagerstätten dermalen nachweisen konnte, ist etwa 8 km lang und 0,8 km breit. Das Antimonoxyd, welches vorwiegend mit Kieselsäure verunreinigt ist, ist in den Gängen gleichförmig vertheilt; das Erz enthält durchschnittlich bei 50 p. c. Antimon. Man vermuthet, das sich in grösserer Tiefe allmälig Antimonit einstellen wird. Das Vorkommen wird von einer Bostoner Compagnie bereits ausgebeutet. (Engin. **30.** 238; Oesterr. Ztschr. **28.** 650. 25. Dec. 1880.)

A. Fränkel, Ueber den *Einfluss der verdichteten und verdünnten Luft auf den Stoffwechsel.* Die Versuche sind an einem 31 k schweren Hunde angestellt, der sich bei 700 g Fleisch und 80 g Speck annähernd im Stickstoffgleichgewicht befand und eine sehr constante Harnstoffausscheidung hatte. (F. bemerkt bei dieser Gelegenheit mit Recht, dass ein Deficit von einigen Procenten eine ganz gewöhnliche Erscheinung ist). Die Versuchsreihe umfasst 31 Tage. Nachdem der Hund 7 Tage hindurch sehr nahe übereinstimmende *Quantitäten Harnstoff an den einzelnen* Tagen ausgeschieden hatte (Periode I. Normal-

periode), wurde er an 6 aufeinanderfolgenden Tagen jedesmal 5 Stunden lang zur selben Tageszeit der Einwirkung der comprimirten Luft unterworfen (Periode II.). Hierauf befand sich das Thier wiederum 4 Tage lang unter durchaus normalen Verhältnissen (Periode III.), dann 9 Tage lang, mit einem dazwischenfallenden freien Tage, je 5 Stunden in verdünnter Luft (Periode IV.), endlich 4 Tage normal (Periode V.). Die Compression stieg bis auf zwei Atmosphären, mindestens $4^1/_4$ Stunden lang, die Verdünnung betrug eine halbe Atmosphäre. Das Thier bot zu keiner Zeit irgend eine sichtbare Abnormität dar; während des Aufenthaltes in der Glocke lag der Hund ruhig am Boden, athmete nur in verdünnter Luft etwas tiefer. Die N-Ausscheidung mit Harn und Koth betrug in Periode I. im Mittel 22,42 g in Periode II. 22,22. Die Steigerung des atmosphärischen Druckes ist also ohne Einfluss auf die Stickstoffausscheidung oder setzt sie ein wenig herab. In Periode III. wurden im Mittel 22,55 g ausgeschieden; in den ersten Tagen der Periode IV. bei verdünnter Luft findet sich eine höhere N-Ausscheidung, als an irgend einem der vorhergehenden Tage, nämlich 24,04—24,66—24,53, also eine Steigerung um etwa 2 g. An den späteren Tagen dieser Periode ist die Steigerung nicht bemerkbar. Vf. führt die vermehrte N-Ausscheidung in verdünnter Luft auf die Verminderung der Sauerstoffaufnahme zurück, welche, wie Vf. früher gezeigt hat, eine Vermehrung des Eiweisszerfalles bewirkt. Der Grund, warum diese Wirkung allmälig wieder verschwindet, liegt nach Vf. wahrscheinlich darin, dass allmälig eine Gewöhnung stattfindet und das Minus an Sauerstoff in der Luft durch grössere Tiefe der Athemzüge unschädlich gemacht wird. Bezüglich der kritischen Besprechung der Arbeiten von Eichhorst, P. Bert und Hadra ist auf das Original zu verweisen. (Ztschr. f. klin. Med. **2**. 56; Med. C.-Bl. **18**. 952. Ende Dec. 1880.)

C. Bernbeck, *Sium longifolium, als Abart des Sium latifolium und dessen Wurzel, als eine gefährliche Verwechselung der Rad. valerianae.* (Arch. Pharm. [3.] **17**. 431—32. Ende Dec. 1880. Germersheim.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Carl Bischof, Ueber das *Vorkommen und die Genesis des Bauxit.* (Ind.-Bl. 457. Nov. 1880. Wiesbaden.)

J. Stoklasa, *Beiträge zur Kenntniss des chemischen Characters der böhmischen Kreideformation.* (Listy chem. **5**. 43—45. 91—93. October. November 1880.)

G. Lechartier, Ueber die *Gegenwart des Phosphors in den Gesteinen der Bretagne.* (C. r. 91. 820—22. [15.] Nov. 1880.)

Ernst Pieszczek, Ueber einige *neue harzähnliche Fossilien des ostpreussischen Samlandes.* Der Vf. beschreibt ein schwarzes Harz mit 71,02 p. c. C, 8,15 p. c. H und 20,83 p. c. O, und ein braunes Harz mit 67,86 p. c. C, 8,56 p. c. H und 23,58 p. c. O; jenes nennt er *Beckerit* und dieses *Stantienit.* (Arch. Pharm. [3.] **17**. 433—436. Ende December 1880.)

R. H. Davis, Ueber die *Mineralquelle von Harrogate.* Dieselbe wurde zuerst von Garnett im Jahre 1791 als alaun- und eisenhaltig erwähnt, sie wurde darauf vergessen, und erst im Jahre 1870 lenkte sich die Aufmerksamkeit wiederum auf sie; ihr Wasser ist blass-röthlich-braun, röthet Lackmus stark und schmeckt stark zusammenziehend. Die Zusammensetzung ist nach der Analyse des Vf.: $Fe_2(SO_4)_3$: 78,76; $FeSO_4$: 69,33; $Al_2(SO_4)_3$: 89,47; $CaSO_4$: 56,91; $MgSO_4$: 57,38; K_2SO_4 : 3,14; Am_2SO_4 : 2,19; NaCl : 33,9 und SiO_2 : 3,27. Gesammtrückstand: 397,25. (Chem. News. **42**. 268. 26. [18.] Nov. 1880. London. Chem. Soc.)

H. Quincke, Ueber *Bitterwässer.* (Deutsch. med. Wochenschr. **35**. 1880; Ind.-Bl. **17**. 435—36. 28. Nov. 1880.)

T. Lonatschevsky-Petruniaka, *Analyse des Dnieperwassers zu Kiew.* (Z. rusk. chim. obsc. **12**. 307. Sept. 1880.)

7. Analytische Chemie.

Ruffle, Ueber die *Bestimmung des Stickstoffes durch Verbrennung.* Um die Fehlerquellen bei der Stickstoffbestimmung mittels Natronhalk zu beseitigen, hat der Vf. viele Abänderungen der Methode versucht, z. B. Beimengungen von Zucker, Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure, ameisensaurem Natrium, essigsaurem Natrium, Eisenvitriol, Schwefelnatrium, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Kaliumhyposulfit, Bariumhyposulfit; ferner hat er während der Verbrennung Wasserstoff, Sumpfgas oder ölbildendes Gas darüber geleitet, auch an Stelle des Kalkes Barythydrat genommen; ferner kaustiches Natron mit verschiedenen reducirenden Substanzen, z. B. Schwefel, Eisen, Holzkohle, Zinn, Zink, Schwefelantimon, Antimon, Arsen, arsenige Säure etc. vermischt; allein immer erhielt er unbe-

friedigende Resultate. Ein Gemenge von Natriumhyposulfit und Natriumhydrat gab zwar die theoretische Menge von Ammoniak, doch besitzt dasselbe den grossen Mangel, dass es nicht in dem Zustande eines trockenen Pulvers erhalten werden kann. Nach weiteren Versuchen wurde endlich gefunden, dass ein Gemenge von 2 Molekül Natriumhydrat, 1 Molekül reinem Kalk (aus Marmor) und 1 Molekül Natriumhyposulfit bei der Analyse von Guano, Schiesspulver, Nitraten, Pikrinsäure und Nitroprussidnatrium befriedigende Resultate ergab.

Der Vf. verwandte als Verbrennungsrohr ein schmiedeeisernes Rohr von $^5/_8$" Durchmesser und 22" Länge. Die Substanz wird mit $1^1/_2$ g einer Mischung von gleichen Theilen Schwefel und Holzkohle zusammengerieben, 13 g des obigen Natronkalkgemenges und 21 g gepulvertes Natriumhyposulfit werden miteinander gemischt. 5 g hiervon bringt man in das hinterste Ende der Verbrennungsröhre, dann die Mischung mit der Substanz, dann den Rest des Natronkalk-Hyposulfitgemenges und endlich 18 g gewöhnlichen Natronkalk. Bei der Verbrennung beginnt man 4" vom vorderen Ende und geht langsam nach hinten, bis alle Gasentwickelung aufhört. Hierauf erhält man noch das Rohr 10 Minuten lang in Rothglühhitze. Die höchste Zeit, welche eine Verbrennung in Anspruch nimmt, ist 45 Minuten. Als Resultat giebt der Vf. folgende Zahlen: Kaliumnitrat: gef. 13,86 (ber. 13,86); Silbernitrat: gef. 8,03 (ber. 8,23); Natriumnitrat, gef. als Mittel von 5 Analysen 16,32 (ber. 16,47); Pikrinsäure, gef. als Mittel von 6 Analysen 17,91 (ber. 18,34). Andere organische Nitrokörper als Pikrinsäure hat der Vf. nicht analysirt, auch bemerkt er, dass die Verbrennung von Anilin keine guten Resultate gab. (Chem. News. **42.** 313. 23. [16.] Dec. 1880. London. Chem. Soc.)

J. Oliver Arnold, *Bestimmung des Chrom in Eisen und Stahl.* 1—5 g Stahl, je nach dem Chromgehalte desselben (den man vorher annähernd auf colorimetrischem Wege bestimmen kann) werden in einem geräumigen Becherglase mit 20 ccm starker Salzsäure übergossen und unter vorsichtigem Erwärmen gelöst, darauf die Lösung vorsichtig vollständig zur Trockne eingedampft. Ist die Erhitzung mit der nöthigen Vorsicht erfolgt, so lassen sich die trocknen Chloride meistens als ein zusammenhängender Kuchen aus dem Glase herausheben. Derselbe wird in einer Porcellanschale mittelst eines Platinspatels zerdrückt und das im Becherglase an den Glaswandungen anhaftende Chlorid mit 2—3 ccm. verdünnter Salzsäure abgewaschen. Die Lösung wird in einen tiefen Platintiegel gebracht, das Becherglas nochmals mit 1—2 ccm. Wasser nachgewaschen, dieses wird ebenfalls in den Platintiegel gegossen und zusammen im Sandbade vorsichtig zur Trockne eingedampft; den Rückstand fügt man der zerdrückten Masse in der Porcellanschale hinzu und verwandelt alles in ein feines Pulver. Letzteres wird nun mit einer überschüssigen Mischung von 1 Thl. trocknen kohlensaurem Natron und 1 Thl. gepulvertem Salpeter gemischt, das Ganze in den Platintiegel gebracht und über der Glasbläserlampe geschmolzen. Hierdurch verwandelt sich das Eisen in unlösliches Oxyd, das Mangan, Silicium und Chrom, resp. in alkalisches Manganat, Silicat und Chromat. Nach dem Abkühlen bringt man den Tiegel in ein Becherglas mit 80 ccm. siedenden Wassers und löst das Ganze heraus, wäscht den Tiegel ab, setzt 3—4 Tropfen Alkohol hinzu, um das Manganat zu zersetzen, und lässt die Oxyde des Eisens und Mangans absetzen. Nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit wird diese durch ein doppeltes Filter decantirt, der Niederschlag durch zweimaliges Decantiren mit 30 ccm. heissen Wassers ausgewaschen und ebenfalls filtrirt. Hierbei ist Vorsicht anzuwenden, dass das sehr fein zertheilten Eisenoxyd nicht durch das Filter geht. Das hellgelbe Filtrat enthält Chrom und Silicium. Man setzt 20 ccm. Salzsäure hinzu und bedeckt das Glas, um Verluste durch das Aufbrausen der sich entwickelnden Kohlensäure zu vermeiden. Hierauf erhitzt man die Lösung zum Sieden, bis alle Kohlensäure und alle salpetrigen Dämpfe ausgetrieben sind. Die Farbe ist jetzt grün von gebildetem Chromchlorid. Mit verdünntem Ammoniak erhält man einen gemischten Niederschlag aus Chromhydrat und Kieselsäurehydrat, gemischt mit etwas Alkalisalz. Derselbe wird auf einem vorher mit verdünnter Salzsäure gewaschenen Filter gesammelt und ausgewaschen, dann auf dem Filter selbst mit heisser Salzsäure gelöst und das Filtrat zur Trockne eingedampft um das Kieselsäurehydrat in SiO_2 umzuwandeln. Das lösliche Chromchlorid wird wieder mit 10 ccm. Salzsäure und 90 ccm. Wasser aufgenommen, filtrirt und endlich durch Ammoniak als $Cr_2(HO)_6$ gefällt. Der Niederschlag, welcher frei von Kieselsäure und Alkalisalzen ist, wird geglüht und gewogen. Als Vorsichtsmassregel hebt der Vf. noch besonders hervor, das nur 3 oder 4 Tropfen Alkohol zugesetzt werden dürfen. Wendet man mehr an, so entstehen organische Verbindungen, welche die vollständige Fällung des Hydrats verhindern. Das Ammoniak, welches man bei der letzteren Fällung zusetzt, darf nur in geringst möglicher Menge angewendet werden; auch darf man die Lösung nur nahezu bis zum Sieden erhitzen. Bei grösserem Ueberschuss von Alkohol und Erhitzen bis zum Sieden wird das Becherglas angegriffen und das Resultat zu hoch. (Chem. News. **42.** 285—86, 10. Dec. [23. Nov.] 1880, Sheffield.)

G. Kerner, Ueber die *Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins auf fremde Chinaalkaloïde.* II. Abhandlung. Forts. von **80.** 315. (Arch. Pharm. [3.] **17.** 438—454. Ende Dec. 1880. Frankfurt.)

E. Külz, Ueber eine *neue Methode, das Glykogen quantitativ zu bestimmen.* Ein Versuch, das Glykogen optisch zu bestimmen, ist bis jetzt nicht gemacht worden. Ihm musste nothwendig eine schärfere Bestimmung des Drehungsvermögens vorausgehen. Für eine allgemeine Verwendbarkeit der optischen Bestimmung war es durchaus nöthig, sowohl Glykogene der verschiedensten Fundorte als auch Glykogene, die nach der Fütterung mit den verschiedensten sogen. Glykogenbildern in der Leber auftreten, nach dieser Richtung zu untersuchen. Vf. fand im Mittel das Drehungsvermögen zu 211° (Pflüg. Arch. **24.** 88) Böhm und Hoffmann zu 226,7°. Die Differenzen sind, wenn man bedenkt, dass Glykogen vier mal stärker als Traubenzucker dreht, nicht grösser als diejenigen, welche zwischen den verschiedenen Bestimmungen des spec. Rotationsvermögens für den Traubenzucker (52,2—57,44°) bestehen. Um die Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, hat Vf. eine Reihe vergleichender Bestimmungen ausgeführt, von denen in der folgenden Tabelle einige zusammengestellt sind:

Nr.	Menge des glykogenhaltigen Filtrates	Abgelesene Drehung auf Traubenzucker bezogen	Glykogengehalt auf Traubenzucker bezogen	Der aus der Drehung berechnete Glykogengehalt	Glykogengehalt nach Brücke durch Wägung gefunden	Trockengrad	Differenz zwischen optischer und Gewichtsanalyse
1	100 ccm	3,4 p. c.	3,4	3,4 : 3,74 = 0,9091	0,9082	100° C.	0,0009
2	100 „	7,2 „	7,2	7,2 : 3,74 = 1,9251	2,0517	110° C.	0,1266
3	100 „	2,3 „	2,3	2,3 : 3,74 = 0,6150	0,6350	„	0,0200
4	100 „	2,4 „	2,4	2,4 : 3,74 = 0,6417	0,6977	„	0,0560
5	100 „	2,0 „	2,0	2,0 : 3,74 = 0,5347	0,5887	„	0,0540
6	70 „	2,4 „	1,68	1,68 : 3,74 = 0,4492	0,5417	„	0,0925
7	50 „	3,2 „	1,60	1,60 : 3,74 = 0,4278	0,4606	„	0,0328
8	155 „	1,2 „	1,86	1,86 : 3,74 = 0,4973	0,5441	„	0,0468
9	50 „	3,6 „	1,80	1,80 : 3,74 = 0,4813	0,5571	„	0,0758

Die Bestimmungen beziehen sich auf Leber- und Muskelglykogen. Während die Leber nur mit Wasser ausgekocht wurde, kam bei den Muskeln zum Theil das Zerkochen in verdünnter Kalilauge absichtlich zur Anwendung. Im Uebrigen wurden die Organe so verarbeitet, wie wenn eine Glykogenbestimmung nach Brücke ausgeführt werden sollte. Die Decocte wurden vereinigt und auf ein kleines Volum eingeengt. Die Eiweisskörper wurden mit dem Brücke'schen Reagens gefällt. Um Zeitverlust zu vermeiden, und um sicher zu sein, dass der Niederschlag auch vollständig ausgewaschen ist, nimmt man den Niederschlag je nach seiner Grösse 2 bis 3 Mal vom Filter und verreibt ihn mit wenig Wasser, dem etwas Brücke'sches Reagens zugesetzt ist. Von dem gemessenen Filtrate wurde in einem Theile das Glykogen durch Alkohol niedergeschlagen und in der üblichen Weise durch Wägung bestimmt, ein anderer Theil diente zur optischen Bestimmung mittels des Hoppe-Seyler'schen Apparates. Die für Traubenzucker abgelesenen Procente wurden durch 3,74 (211° : 56,4° = 3,74) dividirt.

Bei reichlichem Glykogengehalte muss das Filtrat entsprechend verdünnt werden, da nur 0,6 procent. Lösungen eine noch einigermassen scharfe Ablesung im 200 mm langen Rohre gestatten. Ist das Filtrat rothbraun (Jodglykogen) gefärbt, so muss man es durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge entfärben. Durch besondere Versuche überzeugte sich Vf., dass die Drehung von Glykogenlösungen durch Zusatz von Salzsäure, Jodquecksilberkalium, Natron- und Kalilauge in der Kälte nicht geändert wird. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die Methode durchaus befriedigende Resultate liefert. Demnach lässt sich das Glykogen mit ganz demselben Rechte wie der Traubenzucker optisch bestimmen. Hinsichtlich der Schärfe der Resultate dürfte sogar das Glykogen durch seine weit stärkere Drehkraft vor dem Traubenzucker noch einen Vorzug haben. Von der Anwendung der Methode im speciellen Falle wäre dasselbe zu sagen, was von der Bestimmung des Traubenzuckers durch Polarisation gilt. (Pflüg. Arch. **24.** 90—94. Ende Dec. *1880. Marburg.)*

8. Technische Chemie.

C. H. Hitchcock, *Zinn in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.* Bei Winslow, einige Meilen von der Hauptstadt des Staates Maine entfernt, fand man sechs reiche Zinngänge unter ähnlichen Verhältnissen, wie in Cornwall. Das Gestein ist Glimmerschiefer neben einem Lager sehr festen Quarzes. Erstgenanntes Gestein ist auf einer Breite von 9 m von 12 Granitgängen von 2—8 cm Mächtigkeit durchbrochen, welche Krystalle von Zinnstein (Cassiterit) und die denselben gewöhnlich begleitenden Mineralien führen. Vf. erklärte die Gewinnung dieses Erzvorkommens als reichlich lohnend. (Engin. **30.** 173; Oesterr. Ztschr. **28.** 650. 25. Dec. 1880.)

James Napier und **R. R. Tatlock,** Ueber die *Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Blei bei gewöhnlicher Temperatur.* Die Firma James Napier u. Co. hatte concentrirte Schwefelsäure in Bleibüchsen versandt. Letztere waren aus starken Bleiplatten hergestellt, besassen eine fast cubische Gestalt und enthielten jede etwa 2 Ctr. concentrirte Schwefelsäure. Eine jede dieser Büchsen war in einen starken Holzkasten gesetzt. Auf dem Transport waren die meisten dieser Büchsen stark aufgetrieben, und einige derselben fast kugelförmig geworden; die Holzkästen waren dadurch zersprengt. Beim Durchstechen des Bleies mit einem Messer entwich Gas unter starker Pressung. Tatlock hat eine Untersuchung vorgenommen und gefunden, dass das Gas Wasserstoffgas war. Eine Probe der Säure bestand aus 99,78 reiner Schwefelsäure, 0,02 schwefliger Säure, 0,013 schwefelsaurem Blei, 0,07 schwefelsaurem Kalk, das specifische Gewicht betrug 1,842. Das Blei war äusserst rein und enthielt nur eine ganz geringe Spur von Kupfer und Eisen. Durch Einwirkung dieses reinen Bleies auf reine Schwefelsäure war also bei gewöhnlicher Temperatur eine nicht unerhebliche Wasserstoffentwicklung erfolgt. Dieser Fall kam in der Phil. Soc. in Glasgow zur Besprechung, woran sich eine Discussion über Einwirkung verschiedener käuflicher Bleisorten auf Schwefelsäure knüpfte. (Chem. N. **42.** 314—16. 23. Dec. [16. Nov.] 1880. Glasgow, Phil. Soc.)

William Muirhead, Ueber die *Entstehung von Aluminaten in Hohofenschlacken.* Der Vf. hat eine Untersuchung über diesen weniger bekannten Gegenstand ausgeführt, und diese führte ihn zu folgenden Schlüssen. Zur Bildung der Aluminate ist eine hohe Temperatur erforderlich, und zwar so, dass beim Zutreffen der übrigen Bedingungen destomehr Aluminate entstehen, je heisser der Ofen ist. Die Bildung der Aluminate wird durch die Gegenwart von grösseren Mengen Magnesia bedeutend unterstützt; es ist dazu unumgänglich ein grosser Ueberschuss an Thonerde, oder besser gesagt: von viel Thonerde und wenig Kieselsäure nöthig. (Iron, 292; 1880. Oesterr. Ztschr. **28.** 641—43. 25. Dec. 1880.)

J. H. Langer, Ueber *Quecksilber-, Kupfer- und Silbergewinnung auf der Stefanshütte in der Zips.* (Oesterr. Ztschr. **28.** 640—641. 25. Dec. [Nov.] 1880. Idria.)

G. Flourens, Praktische Beobachtungen über den *melassebildenden Einfluss des unkrystallisirbaren Zuckers.* (Journ. des fabr. de sucre 40 u. 41. 1880; Ztschr. d. Ver. für Rübenz.-Ind. **17.** 1121—33. Dec. 1880.)

Ed. Mategczek, *Analyse mehrerer Osmoseproducte.* (Ztschr. d. Ver. für Rübenz.-Ind. **17.** 1112—21. Dec. 1880.)

R. Kayser, Ueber die *Einwirkung des Gypsens auf die Bestandtheile des Weines.* (Repert. anal. Chem. **1.** 2—3. 2. Jan. Nürnberg.)

G. L. Ulex, *Versuche über die Feuergefährlichkeit der Lager leerer Petroleumfässer.* (Repert. anal. Chem. **1.** 5—7. 2. Jan. Hamburg.)

J. Ishikawa, Ueber *japanische Gerbstoffmaterialien:* Kibushi, Yasha-Bushi, Han-no-ki, Yobaihi oder Shibuki, Zakuro, Mangrove Bark, Kashiwa Kawa, Kaki-no-shibu. (Chem. N. **42.** 274—77. 3. Dec. 1880. Tokio.)

Ueber die Vertheilung des Arsens im thierischen Organismus nach Einverleibung von arseniger Säure,

von

E. LUDWIG.*

Die Zahl der wissenschaftlichen Arbeiten über das für die gerichtliche Medicin so wichtige Kapitel der Arsenikvergiftung ist, wie allbekannt, eine bedeutende; diese Arbeiten umfassen die mannigfaltigen Fragen, welche die Physiologie, die Pathologie und die gerichtliche Medicin gestellt haben, und fast wäre man in Anbetracht der ausgedehnten einschlägigen Literatur versucht, zu glauben, es seien alle wesentlichen Fragen, die hierher gehören, erledigt.

Sonderbarer Weise fehlte bis in die neueste Zeit eine Untersuchung, welche auf Grund sorgfältiger quantitativer Analysen einen sicheren Schluss darüber gestattet, wie sich das Arsen im thierischen, resp. menschlichen Organismus nach Einverleibung von arseniger Säure in den einzelnen Organen vertheilt findet; was man darüber wusste, war zumeist aus Untersuchungen geschöpft, bei denen man einen grösseren oder geringeren Arsengehalt der Organe geschätzt hatte nach der Intensität der im MARSH'schen Apparate erhaltenen Arsenspiegel. DRAGENDORFF schreibt in der 2. Aufl. (1876) seines ausgezeichneten Werkes über die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften S. 326: „Man hat noch nicht sicher nachweisen können, dass einzelne Organe des Körpers das Arsen mit besonderer Vorliebe aufnehmen oder festhalten. Dass steht aber fest, dass es sehr leicht ins Blut übergeht und mit diesem durch den ganzen Körper verbreitet wird. Vielleicht, dass auch die Leber schnell einen Theil des Giftes in sich aufnimmt."

Die zahlreichen, im Laufe der Zeit durchgeführten gerichtlich-chemischen Untersuchungen von Leichen auf Arsen mögen den einzelnen Sachverständigen, die viele solche Untersuchungen im Auftrage der Gerichtsbehörden vorzunehmen hatten, eine gewisse Summe von Erfahrungen bezüglich der Vertheilung dieses Giftes im Organismus verschafft haben, zu einer exacten Beantwortung der Frage haben sie, wie die bestehende Literatur zeigt, nicht geführt; es kann dies auch nicht gut anders sein, denn die überwiegende Mehrzahl der gerichtlich-chemischen Untersuchungen werden nicht in Fachzeitschriften veröffentlicht, meistens wird die Untersuchung der Leichentheile auf Arsen nur qualitativ vorgenommen, und wenn thatsächlich quantitative Bestimmungen des Arsens ausgeführt wurden, so erfolgten dieselben nicht in Rücksicht auf die Vertheilung in den verschiedenen Organen, sondern zumeist deshalb, um zu eruiren, ob in der untersuchten Leiche überhaupt eine lethale Dosis der Arsenverbindung sich vorfinde; für die Entscheidung dieser letzten Frage genügt es selbstverständlich, die Leichentheile zusammen (also nicht getrennt) zu untersuchen. HERM. LUDWIG ** hat die Resultate von zwei gerichtlich-chemischen Untersuchungen auf Arsen mitgetheilt, welche quantitative Bestimmungen der in den einzelnen Organen befindlichen Arsenmengen enthalten. Er

---

* Einen kurzen Auszug dieser Arbeit, der die wesentlichen Resultate derselben enthält, habe ich am 17. Juli 1879 der kaiserl. Akademie der Wissensch. zu Wien mitgetheilt; derselbe ist in dem Anzeiger dieser Akademie 16. Jahrg. 1879 S. 181 abgedruckt (C.-Bl. 1879. 602.) Ausführlicher habe ich die Resultate meiner Untersuchungen in der Sitzung der k. k. Gesellsch. der Aerzte am 21. November 1879 vorgetragen; diesen Vortrag haben die Wiener medicinischen Blätter, Jahrg. 1879, S. 1151 etc. abgedruckt.

** *Die Vergiftungen* in gerichtsärztlicher und klinischer Beziehung dargestellt von AMBROISE *TARDIEU. Autorisirte deutsche* Ausgabe von FR. WILHELM THEILE und HERM. LUDWIG. *Erlangen, Ferd. Enke. 1868. S.* 197.)

fand 1858 in der Leiche einer Frau Brenk neben unwägbaren, aber qualitativ deutlich nachweisbaren Mengen von Arsenik im Dickdarme und Gekröse, in der Speiseröhre, der Milz, den Nieren, in Herz, Lungen und Blut folgende quantitativ ermittelten Arsenmengen:

Im Magen und Dünndarme	0,0056 g	arsenige Säure
In der Leber	0,0848 g	„ „

In der Leiche eines Barbiers Gottschalk (obducirt am 17. Mai 1860 in Jena) fand Dr. Mirus im Ganzen 0,1674 g arsenige Säure, entsprechend 0,208 g Schwefelarsen. Von diesem Schwefelarsen kamen auf:

Magen und Mageninhalt	0,075 g
Dünndarm und Dünndarminhalt .	0,047 „
die Leber	0,079 „
eine Portion Blut	0,005 „
die Milz	0,002 „

Aus diesen beiden Untersuchungen geht mit Sicherheit so viel hervor, dass in der ganzen Leber bedeutende Arsenmengen enthalten waren und dass dieses Organ demnach ein sehr geeignetes Object für den Nachweis des Arsens nach Vergiftungen ist. Da aber die Gewichtsmengen der verarbeiteten Organe nicht angegeben sind, so kann man aus dem Falle Gottschalk nicht ersehen, wie sich die in gleich grossen Mengen von Leber und Milz enthaltenen Arsenmengen zu einander verhalten. Ein Vergleich des Arsengehaltes dieser Organe mit dem des Magen- und Dünndarminhaltes lehrt nichts, da in den letzteren noch ungelöste, mechanisch beigemengte Arsenverbindung enthalten sein kann.

Dass die Leber nach Vergiftungen mit Arsenik relativ viel von diesem Gifte enthalte, und dass es in diesem Organe ziemlich lange zurückgehalten werde, war eine unter den Gerichts-Chemikern verbreitete Meinung, die aus der Beobachtung resultirte, dass bei der Verarbeitung dieses Organes weitaus mächtigere Arsenspiegel erhalten wurden, als bei der Verarbeitung anderer Organe, in welche das Arsen nur durch Resorption gelangen kann. Ueberdies ist es seit lange bekannt, dass die Leber auch andere schwere Metalle aufspeichert, wenn deren Verbindungen in den Organismus eingeführt werden; für Antimon (von Millon), Kupfer, Blei, Quecksilber ist das durch zahlreiche Versuche erwiesen; ich selbst hatte wiederholt Gelegenheit, mich von der Richtigkeit dieser Angabe bezüglich des Kupfers und Quecksilbers zu überzeugen.

Im Jahre 1876 wurden von dem russischen Arzte Scolosuboff (Annales d'hygiène publique et de médecine légale 1876 p. 153) die Ergebnisse einer Untersuchung über die Localisation des Arsens in den Organen nach der Einführung von Arsenverbindungen in den Organismus veröffentlicht. Der chemische Theil dieser Untersuchung ist im Laboratorium von A. Gautier in Paris nach einer von diesem angegebenen Methode (Annales d'hygiène publique et de médecine légale 1876. p. 136) zur quantitativen Bestimmung des Arsens in thierischen Substanzen ausgeführt. Gautier fand alle für diesen Zweck vorher benutzten Methoden unzureichend; sein neues Verfahren besteht in Folgendem: 100 g des möglichst fein zerkleinerten Organes werden in einer geräumigen Porcellanschale mit 30 g gewöhnlicher conc. Salpetersäure gemengt und allmälig erwärmt; sobald die anfangs verflüssigte Masse sich zu verdicken beginnt, entfernt man die Schale vom Feuer und setzt allmälig unter Umrühren 5 g conc. Schwefelsäure zu; es erfolgt sofort lebhafte Reaction und Schwärzung der ganzen Masse. Nun wird wieder erhitzt, bis Dämpfe von Schwefelsäure entweichen, hierauf folgt neuerdings ein Zu-

satz von 10—15 g conc. Salpetersäure und Erhitzen, bis die Masse zu verkohlen beginnt. Die kohlige Masse wird nach dem Erkalten zerrieben, mit Wasser ausgelaugt, das Filtrat mit einer kleinen Menge von schwefligsaurem Natron versetzt und darauf das Arsen durch Schwefelwasserstoff als Sulfür gefällt, welches durch Oxydation in Arsensäure übergeführt wird. GAUTIER wägt das Arsen als Metall, er verwandelt die Arsensäure im MARSH'schen Apparate in Arsenwasserstoff und glüht diesen in einer Glasröhre, in der sich das Arsen abscheidet. Als wesentliche Bedingungen der vollständigen Abscheidung des Arsens bezeichnet GAUTIER eine sehr langsame Gasentwickelung im MARSH'schen Apparate und genügendes Glühen des Arsenwasserstoffes; 20—25 cm der Röhre, in der das Gas zersetzt werden soll, müssen zum Glühen erhitzt werden.

Die Beleganalysen, welche GAUTIER mittheilt, weisen einen fabelhaften Grad von Genauigkeit auf; bei 3 Versuchen, in denen aus 100 g Blut oder Muskelsubstanz 0,005 g, 0,005 g und 0,0025 g zugesetzter arseniger Säure nach der beschriebenen Methode abgeschieden werden sollen, beträgt der grösste Verlust auf Arsen berechnet 0,00012 g, der kleinste Verlust nur 0,00007 g! Die Wägungen der Arsenspiegel sind alle bis auf hundertstel von Milligrammen ausgeführt, es mangelt aber jegliche Angabe darüber, ob auch bei diesen Wägungen alle jene Vorsichtsmasregeln gebraucht wurden, die unerlässlich sind, wenn man solche minimale Gewichtsmengen noch mit einiger Sicherheit ermitteln will. Ich für meinen Theil muss diesen Grad von Genauigkeit für einen zufälligen halten in Rücksicht auf die sehr kleinen Arsenmengen und auf die Complicirtheit des Verfahrens, durch welches das Arsen aus einer so grossen Masse thierischer Substanzen abgeschieden wurde. Damit will ich die Brauchbarkeit der Methode von GAUTIER durchaus nicht in Zweifel ziehen; eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Arsens in thierischen Substanzen kann eben noch immer sehr brauchbar sein, auch wenn ihr wesentlich grössere Fehler anhaften, als die von GAUTIER ermittelten.

Mit Hülfe dieser Methode hat SCOLOSUBOFF die folgenden fünf Versuche über die Localisation des Arsens bei acuter und chronischer Vergiftung ausgeführt:

1. Ein Hund erhielt mit seiner Nahrung vom 28. Mai bis 1. Juni 0,01 g, vom 1. bis 11. Juni 0,02 g, vom 11. bis 16. Juni 0,04 g, vom 16. bis 26. Juni 0,08 g, am 26. Juni 0,15 g, am 30. Juni und 1. Juli 0,1 g Arsenik. Am 2. Juli wurde das Thier getödtet. Die von demselben untersuchten Organe ergaben folgende Arsenmengen:

100 g Muskelsubstanz	gaben	0,00025 g	Arsen
100 „ Leber	„	0,00271 „	„
100 „ Gehirn	„	0,00885 „	„
100 „ Rückenmark	„	0,00933 „	„

Demnach enthielten Gehirn und Rückenmark nahezu 40 Mal so viel Arsen als ein gleiches Gewicht Muskel und mehr als 3 Mal so viel Arsen als ein gleiches Gewicht Leber.

2. Ein Kaninchen erhielt während zwei Wochen mit seiner gewöhnlichen Nahrung von 0,005 g bis 0,05 g steigende Dosen von Arsenik in der Form von arsenigsaurem Natron; am 15. Versuchstage starb das Thier. Bei der chemischen Untersuchung ergaben 100 g Gehirn 0,0594 g metall. Arsen, 2,15 g Rückenmark lieferten einen sehr merklichen Arsenspiegel (dessen Gewicht nicht bestimmt wurde), der nach der Schätzung grösser war, als die Arsenspiegel aus 38 g Leber und aus 64 g Muskelsubstanz; der Spiegel aus der Leber wurde ferner grösser geschätzt, als der aus dem Muskel, wenn man gleiche Mengen der Organe in Betracht zieht.

3. Ein Hund erhielt während eines Monates in steigenden Dosen arsenigsaures

Natron u. z. von 0,005 g bis 0,06 g pro Tag; nach dieser Zeit wurde das Thier durch Verblutenlassen aus der Cruralarterie getödtet, um die Organe möglichst blutfrei zu machen.

100 g Gehirn	ergaben	0,00422 g Arsen
100 „ Muskel	„	0,00210 „ „
100 „ Leber	„	eine unwägbare Menge.

Aus 27 g Rückenmark wurde ein sehr merklicher Arsenspirgel erhalten, das Gewicht desselben ist nicht bestimmt worden.*

4. Einem Hunde von 11 kg Körpergewichte wurden, um ihn acut zu vergiften, 0,05 g arsenige Säure und 3 Tage später 0,1 g arsenige Säure in Form ihres Natronsalzes subcutan injicirt. Das Gehirn dieses Thieres, das 17 Stunden nach der zweiten Injection starb, gab einen sehr bemerkenswerthen Arsenspiegel, das Rückenmark einen schwächeren, und die Leber sowohl als die Muskelsubstanz ergaben kaum bemerkbare Spiegel.

5. Ein Hund von 11 kg Körpergewicht erhielt eine subcutane Injection, enthaltend 0,1 g arseniger Säure; 17 Stunden darauf war das Thier todt. Aus 100 g Gehirn wurde ein Arsenspiegel im Gewichte von 0,00117 g erhalten; der aus 200 g Leber erhaltene Spiegel war wohl deutlich sichtbar, aber nicht wägbar; Rückenmark und Muskel ergaben kaum sichtbare Arsenspiegel.

Die fünf beschriebenen Thier-Experimente führten Scolosuboff zu folgenden Schlüssen: Bei der acuten Arsenikvergiftung gelangt das Gift zuerst in das Gehirn und dann rasch in's Rückenmark. Bei der chronischen Intoxication concentrirt sich das Arsen in sehr hohem Grade im Rückenmark und im Gehirne; auch in die Leber und in die Muskeln gelangt es, jedoch in weit geringerer Menge. Diese Vertheilungs-Verhältnisse gelten für die ganze Zeit, in welcher das Thier das Gift mit seiner Nahrung aufnimmt und nicht allzu sehr herunterkommt. Später, wenn dem Thiere kein Arsen mehr einverleibt wird, kann das Gift durch die Leber ausgeschieden werden und in diesem Organe sich finden. Die grösste Menge von Arsen wird man fast immer im Gehirne vorfinden, wenn die Aufnahme des Giftes einen raschen Tod herbeiführt.

Scolosuboff ist also durch seine Versuche zu Resultaten gekommen, welche die bis dahin verbreitete Meinung über die Vertheilung des Arsens, zumal nach acuten Vergiftungen, geradezu umstossen; seine Ansichten über Arsenvertheilung im Organismus sind, ohne Prüfung der von ihm beigebrachten Thatsachen, vielfach angenommen und sogar weiter ausgebaut worden.

Das experimentelle Material, über welches Scolosuboff verfügt, ist, im Hinblicke auf die Wichtigkeit der daraus gezogenen Schlüsse, viel zu oberflächlich und nicht genügend exact, wie sich aus dem Folgenden ergiebt.

Fs wird behauptet, dass bei der acuten Vergiftung die Hauptmenge des Arsens sich im Gehirne findet, und als Grundlage für diese Behauptung werden im Ganzen zwei Thierversuche mitgetheilt, in deren einem das Arsen nur im Gehirne quantitativ bestimmt ist (Versuch 5), während in dem zweiten (Versuch 4) gar keine quantitative Bestimmung ausgeführt wurde, sondern die Arsenmengen nur geschärzt wurden! In den drei Fällen chronischer Vergiftung (Versuch 1, 2 und 3) begegnen wir nur einmal, nämlich im Versuche 1, einer vollständigen Reihe quantitativer Untersuchungen.

---

* Die Resultate dieses Versuches hält Scolosuboff für nicht ganz sicher, weil dieselben nicht nach der Methode von Gautier, sondern nach der von Malagutti und Sarzeau erfundenen, *von Béchamp modificirten Methode* erhalten sind.

Alle angeführten Arsenmengen sind für 100 g der betreffenden Organe berechnet; nur in wenigen Fällen, und zwar gerade dann, wenn die Arsenmenge nur geschätzt wurde, erfährt man die Menge des verarbeiteten Organes; dieser Vorgang macht es unmöglich, die Grösse der Versuchsfehler und somit die Bedeutung der mitgetheilten Zahlenresultate zu beurtheilen.

Bei dem dargelegten Mangel an Exactheit sind die Resultatn der Arbeit von Scolosuboff nicht ohne weiteres zu acceptiren, um so mehr, als dieselben mit den bis dahin gangbaren Ansichten über die Vertheilung des Arsens im Organismus nicht übereinstimmen.

Da es nach meinen eigenen Erfahrungen für den Gerichts-Chemiker nicht selten von Wichtigkeit ist, über die Vertheilung des Arsens, besonders nach acuten Vergiftungen, genau orientirt zu sein, so habe ich im Jahre 1877 eine Reihe von Untersuchungen begonnen, welche Aufschluss geben sollten, in welchen relativen Quantitäten das Arsen nach acuten, sowie nach chronischen Vergiftungen in den wichtigsten Organen vorgefunden wird; zugleich wollte ich ermitteln, ob und in welchen Mengen das Arsen in die Knochen übergeht und wie lange es in denselben bei chronischen Vergiftungen bleibt.

Als Untersuchungsobjecte dienten einerseits die Organe von Selbstmördern, welche sich mit Arsenikverbindungen vergiftet hatten und sanitätspolizeilich obducirt wurden, andererseits die Organe von Hunden, die ich, nach Bedarf, einer chronischen oder acuten Arsenikvergiftung unterzogen hatte.

Bevor ich in die ausführliche Darlegung der Untersuchungen eingehe, habe ich einige Bemerkungen vorauszuschicken, welche die Art der Einverleibung des Giftes bei den Thierversuchen und die Methode für den Nachweis, resp. die quantitative Bestimmung des Arsens betreffen. Als Versuchsthiere wurden zumeist kräftige, grosse Hunde benutzt, die ein Körpergewicht von ungefähr 20 kg und darüber hatten. Die arsenige Säure wurde diesen Thieren in wässeriger Lösung beigebracht; bei der acuten Vergiftung wurde die Lösung des Giftes dem Thiere eingegossen, um grössere Verluste zu vermeiden, bei der chronischen Intoxication wurde die Lösung dem Futter beigemengt; in diesem Falle erhielten die Thiere 0,1 g bis 0,15 g Arsenik pro Tag, welche Quantitäten sie ohne wesentliche Störung ihres Wohlbefindens dauernd ertrugen.

Die zur Untersuchung auf Arsen von mir angewendete Methode bietet nichts neues, ich will sie dennoch kurz beschreiben, damit der Werth der Resultate beurtheilt werden könne.

Nachdem die zerkleinerten Organe mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure behandelt und die organische Substanz, so weit als nöthig zerstört war, wurde die entstandene wässerige Lösung von dem Ungelösten abfiltrirt, das letztere gewaschen und aus dem erwärmten Filtrate das Arsen durch andauerndes Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt; der auf dem Filter gesammelte und gewaschene Niederschlag wurde mit Schwefelammonium übergossen, die dadurch erhaltene Lösung auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand mit brauner Salpetersäure oxydirt. Je nachdem es sich nun um den qualitativen Nachweis oder um die quantitative Bestimmung des Arsens handelte, wurde in zweierlei Weise weiter vorgegangen, wie folgt:

1. Für den qualitativen Nachweis wurde nach beendeter Oxydation die noch vorhandene Salpetersäure mit kohlensaurem Natrium gesättigt, die Flüssigkeit zur Trockene gebracht und die trockene Masse mit Soda und Natronsalpeter geschmolzen; die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt mit Schwefelsäure in grossem Ueberschusse versetzt und so weit eingedampft, bis

Dämpfe von Schwefelsäure sich zeigten. Die so vorbereitete Masse wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst und in den MARSH'schen Apparat eingetragen.

2. Für die quantitative Bestimmung des Arsens wurde alle überschüssige Salpetersäure verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung behufs Reduction der Arsensäure mit schwefliger Säure versetzt, deren Ueberschuss weggekocht und hierauf aus der noch heissen, klaren und nur wenig gefärbten Lösung das Arsen vollständig ausgefällt, welches sich nun als nahezu reines Schwefelarsen abschied. Aus diesem wurde durch Oxydation mit brauner Salpetersäure Arsensäure erzeugt und diese in ammoniakalischer Lösung mit Magnesiamixtur gefällt, dabei war für ein geringes Flüssigkeitsvolumen Sorge getragen wegen der Löslichkeit der arsensauren Ammoniak-Magnesia; schliesslich wurde der auf einem Glaswollfilter gesammelte, mit Ammoniakflüssigkeit gewaschene und bis zum constanten Gewichte getrocknete Niederschlag gewogen.

Durch Vorversuche hatte ich erfahren, dass bei der chronischen Vergiftung die in einzelnen Organen enthaltenen Arsenmengen so gering sind, dass deren quantitative Bestimmung nach der beschriebenen Methode nicht angeht; in solchen Fällen unterliess ich die quantitativen Arsenbestimmungen auch für die Organe, welche reicher an Arsen waren, und begnügte mich mit der Schätzung. Die gewogenen Organe wurden unter Vermeidung von Verlusten verarbeitet, bis Lösungen resultirten, welche für den MARSH'schen Apparat geeignet waren. Von den einzelnen Lösungen, welche auf ein bestimmtes Volum verdünnt waren, wurden dann für die Darstellung der Arsenspiegel solche Mengen abgemessen, dass dieselben gleich grossen Gewichtsmengen der untersuchten Organe entsprachen. Die Operationen im MARSH'schen Apparate wurden möglichst gleichförmig geleitet, die erhaltenen Arsenspiegel wurden dann neben einander gelegt und verglichen. Da es sich stets um bedeutende Unterschiede handelte, so war die Schätzung sehr leicht; besonders war der Unterschied zwischen den aus Gehirn einerseits und der Leber andererseits erhaltenen Arsenspiegeln ein so enormer, dass Jedermann auf den ersten Blick erkennen musste, wo der mächtigere und wo der schwächere Spiegel vorlag.

Ich will hier noch ausdrücklich hervorheben, dass alle für die folgenden Untersuchungen verwendeten Reagentien vollkommen arsenfrei waren. Ich musste sicher sein, dass meine Reagentien auch nicht die leiseste Spur Arsen enthalten, weil von denselben zur Zerstörung von grösseren Organen bedeutende Mengen erforderlich waren und diese Organe nur eine minimale Quantität Arsen enthielten. Ich bereitete mir, bevor ich die Arbeit begann, einen grossen Vorrath reiner Reagentien, der für alle vorzunehmenden Untersuchungen ausreichend war; von diesem Vorrathe wählte ich zur Prüfung im MARSH'schen Apparate mindestens ebenso grosse Quantitäten, als sie bei der Untersuchung der grössten Organe, wie einer ganzen menschlichen Leber oder eines ganzen Gehirnes zur Verwendung kamen; diese Quantitäten der untersuchten Reagentien gaben absolut keine Spur eines Arsenspiegels. (Fortsetzung folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Conservirungsflüssigkeiten (Naturforscherversammlung zu Danzig), von BRÖSIKE. BRÖSIKE demonstrirt WICKERSHEIMER'sche Präparate. Es giebt vier verschiedene Conservirungsflüssigkeiten. Die erste zur Injection ganzer Leichen und zum Hineinlegen von Muskel- und Nervenpräparaten: die Muskeln werden bräunlich, die Präparate halten sich jahrelang, besonders in luftdichten Gläsern. Die zweite Flüssigkeit, in der die Präparate nach möglichster Entfernung des Blutes gelegt werden, eignet sich für Lungen (ein vorzüglich aufblasbarer Präparat von mehrjährigem Alter) zum Geschmeidigerhalten natürlicher Bänder des Skelets und der Crustaceen *(leicht bewegliche Präparate)*. Die dritte Flüssigkeit dient zur Härtung und Conser-

virung von Gehirnen, die in der specifisch schwereren Flüssigkeit schwimmen, sich also nicht abplatten. Zur Conservirung von Vögeln mit Gefieder wird, wie auch beim Gehirn, die Flüssigkeit injicirt, Fische werden darin ferner aufbewahrt. Die Skelette einer Schlange, eines Knorpelfisches und eine ganze Schlange erregten durch ihre Beweglichkeit und Geruchlosigkeit lebhaftes Interesse. Ebenso lassen sich saftreiche Pflanzen, Blumen (Königin der Nacht), Goldfische, Ultramarinbrassen in ihren natürlichen Farben erhalten. Auch lassen sich die Farben pathologischer Objecte mit Flüssigkeit III. erhalten, nicht aber gelingt dies gut bei mikroskopischen Präparaten. 5—6 l genügen, die Leiche eines erwachsenen Menschen zu injiciren und 6 Wochen bis 3 Monate frisch zu erhalten. Das Verschimmeln verhindert ein Abwaschen mit der Methylalkohol enthaltenden Flüssigkeit.

Bei der sich anschliessenden lebhaften Discussion empfiehlt Löwe (Bern) die Mischung des Genfer Prof. Laskowski, wie sie in den Museen von Genf und Paris angewandt wird und den Präparaten ein prächtiges Aussehen, wie aus Wachs gearbeitet, giebt, welche das Aussehen der vorzüglich gearbeiteten Brösike'schen Muskelpräparate aus der Wickersheimer'schen Flüssigkeit bei weitem übertreffe. Die Mischung sei 2 p. c. Carbol- oder Salicylsäure und 98 p. c. Glycerin.

Stieda hält für das wesentlich conservirendste nach seinen und früher von Vetter's Erfahrungen das Glycerin, dagegen die Wickersheimer'sche Flüssigkeit in ihren vier Formen für zu complicirt. Wochenlang erhalten sich die Leichen schon mit 5 procentiger Carbolsäure besser wie mit Wickersheimer'scher Flüssigkeit. Mit Salicyl- und Thymollösungen allein faulen die Leichen früh.

Löwe giebt noch an, dass die Injection der Laskowski'schen Flüssigkeit die Präparate auf Wochen erhält, späteres Einlegen sie austrocknet, die atmosphärische Flüssigkeit sie wieder wie frisch aussehend macht und jahrelang erhält.

Pöhl bestätigt die Wirkung des Glycerins nach den Erfahrungen Sesemann's in Petersburg.

Wittich constatirt, dass einzelne Theile des Auges, Linse, Glaskörper in der Wickersheimer'schen Flüssigkeit sich gut halten, nicht das ganze Auge, welches schrumpft. Für mikroskopische Präparate ist sie wenig brauchbar. Dagegen erhält concentrirte Benzoë — oder Salicylsäurelösung vorzüglich mikroskopische Präparate der Sinnesorgane. (Tagebl. d. Ntfvers. Danzig 87. 20. Sept. 1880.)

Patente: H. Freih. v. Liebig, Dinkelsbühl. *Darstellung eines Kalk-Kali-Magnesia-Phosphates als Dünger* mittels einer Lösung oder eines mit Salzsäure aufgeschlossenen Phosphates und der Umsetzung desselben mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurer Magnesia. (D. P. 11547. 21. Febr. 1880.) — P. Magnier und L. F. Doerflinger, Paris. Neuerungen in dem Verfahren *Seide aufzulösen und diese Auflösung auf dazu vorbereiteten Faserstoffen zu befestigen.* Als Auflösunssmittel dient Oxalsäure oder Soda, Pottasche oder Ammoniak. (D. P. 10416. 15. October 1879. Zusatzpatent 7275. 13. Febr. 1879.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 7. **Chemisches Central-Blatt.** 16. Febr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

W. Lossen, Ueber die *Vertheilung der Atome in dem Molekül.* (Lieb. Ann. **204**. 265—364. 20, Oct. [4. Juli.] 1880. Königsberg.)

H. Schröder, *Untersuchungen über die Volumenconstitution flüssiger Verbindungen.* (Wiedem. Ann. **11**. 997—1116. Mitte Dec. 1880.)

Berthelot und **Vieille,** *Thermische Untersuchungen über die explosiven Eigenschaften des Knallquecksilbers.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **21**. 564—74; C.-Bl. 1880. 353.)

Berthelot, Ueber das *magnetische Eisenoxyd.* Man weiss, dass es verschiedene Eisenoxyde giebt, welche zwischen den beiden salzbildenden FeO und Fe_2O_3 stehen. Man kann dieselben als Verbindungen der beiden letztgenannten betrachten, und das wichtigste von ihnen ist das magnetische Eisenoxyd, $Fe_3O_4 = FeO + Fe_2O_3$, welches sich bei einer zahlreichen Menge von Reactionen bildet. Moissan theilt in seiner Abhandlung über Oxyde der Metalle der Eisengruppe (**80**. 755) mit, dass es mehrere isomere Zustände des magnetischen Oxydes giebt, welche bei der behutsamen Reduction des Sesquioxydes durch verschiedene Reagentien entstehen. Diese isomeren Oxyde unterscheiden sich durch die ungleiche Leichtigkeit, mit welcher sie durch Säuren und andere chemische Agentien angegriffen werden. Moissan hat dem Vf. einige Proben der Modification, welche am leichtesten angegriffen wird, übergeben. Es ist die einzige, welche bei niedriger Temperatur durch Säuren gelöst werden kann. Von dieser Modification hat der Verf. die Bildungswärme bestimmt. Die Analyse ergab die wohlbekannte Formel Fe_3O_4. Lässt man dieses Oxyd einige Zeit bei 70° mit Luft in Berührung, so absorbirt es schon merklich Sauerstoff. Es löst sich nicht ohne weiteres in kalter verdünnter Salzsäure auf, aber ziemlich leicht und rasch in conc. Säure.

Von diesem magnetischen Oxyde wurden 5 g in 25 ccm concentrirter Salzsäure ($HCl + 4{,}08\,H_2O_2$) gebracht, welche in einem kleinen Kölbchen enthalten waren und das Ganze in das Calorimeter in 500 g Wasser getaucht, hierauf wurde lebhaft geschüttelt, bis die Lösung des Oxydes in der concentrirten Säure vollendet war, dann wurde das Kölbchen zerbrochen, um das entstandene Salz nebst der überschüssigen Säure mit dem Wasser zu mischen und die Gesammtmenge der dabei entwickelten Wärme gemessen. Andererseits kannte man die bei der Reaction von Eisensesquioxyd auf verdünnte Salzsäure entwickelte Wärme.

FeO Hydrat + HCl verdünnt, entwickelt . . .	+10,7 cal
Fe_2O_3 Hydrat + 3HCl verdünnt, entwickelt . . .	+17,1 cal
Summa	+27,8 cal.

Durch einen besonderen Versuch wurde verificirt, dass ein Ueberschuss von Säure, welche zuvor mit genau derselben Menge Wasser wie in dem obigen calorimetrischen Versuche verdünnt war, mit einer Lösung von Eisenchlorür und Eisenchlorid in äquivalenten Mengen genommen, nur eine so geringe Wärme entwickelt, dass dieselbe vollständig ver-

nachlässigt werden kann. Um demnach die Wärme, welche durch Auflösung des magnetischen Oxydes in verdünnter Salzsäure frei wird, zu berechnen, genügt es, zuerst die Gesammtmenge der durch Lösen von Fe_3O_4 in conc. Salzsäure und spätere Verdünnung der Lösung entwickelte Wärme zu bestimmen; diese Wärme ist durch den Versuch gegeben; darnach misst man die durch Verdünnung der gleichen Menge concentrirter Salzsäure entwickelte Wärme unter denselben Versuchsbedingungen und zieht erstere von letzterer ab. Auf diese Weise wurde gefunden:

Fe_3O_4 wasserfrei + 4 HCl verdünnt = FeCl verdünnt + Fe_2Cl_3 verdünnt + 4 HO, entwickelt (im Mittel von 3 Versuchen) . . . . +23,4 cal.

Die Differenz zwischen dieser Zahl und der Summe der beiden vorhergehenden ist:

$$+27{,}8-23{,}4 = +4{,}4 \text{ cal},$$

und diese Zahl drückt die Verbindungswärme der beiden fundamentalen Eisenoxyde aus und zwar für gewöhnliche Temperatur und in Form von Hydrat:

FeO Hydrat + Fe_2O_3 Hydrat = Fe_3O_4 Anhydrid . . . . . =4,4 cal.

Aus den obigen Zahlen berechnet sich weiter

$Fe_3 + O_4 = Fe_3O_4$ entwickelt . . . . +134,5 oder + 33,6 × 4.

Man hat ferner:

Fe + O + Wasser = FeO Hydrat . . . . +34,5 cal
$Fe_2 + O_3$ + Wasser = Fe_2O_3 Hydrat . . . +95,6 oder + 31,9 × 3.

Von diesen Zahlen lässt sich eine Anwendung machen auf die Reduction der Eisenoxyde durch Wasserstoff und auf die umgekehrte Zersetzung des Wasserdampfes durch metallisches Eisen, denn die Bildungswärmen der drei Oxyde des Eisens (+34,5; +33,6; +31,9), ausgehend von demselben Gewichte Sauerstoff, stehen der Bildungswärme des festen Wassers (+35,2—A, wo A die Erstarrungswärme des Sauerstoffes ist) sehr nahe, wenn letztere für die Composanten und die Producte auf gleiche Zustände bezogen werden. Nimmt man für A einen Werth zwischen 2 und 4 an, was nach den Analogien statthaft ist, so ergiebt sich, dass der Wasserstoff das Peroxyd in magnetisches Oxyd und darnach in Oxydul umwandeln muss, und dass das Eisen umgekehrt das Wasser zersetzen muss unter Bildung von magnetischem Oxyd und von Oxydul. Alles dies stimmt mit der Erfahrung überein. Nimmt man überdies an, dass das magnetische Oxyd infolge eines Dissociationszustandes mit kleinen Mengen von Oxydul und Peroxyd gemischt ist, so erklären sich die von H. Sainte-Claire Deville beobachteten Gleichgewichtszustände (**70.** 385 und 648). Allein, eine vollständige Interpretation zu geben, ist bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft doch nicht möglich, namentlich nicht für die weitere Reduction zu metallischem Eisen, weil wir weder die Hydratationswärme des Oxyduls (B) und des Peroxydes, noch die wahre Bildungswärme (+34,5—B für Oxydul) dieser wasserfreien Oxyde, noch die Umwandlungswärme der leicht angreifbaren drei Oxyde (Oxydul, Oxyd und magnetisches Oxyd) in die drei beständigen Zustände, noch endlich die verschiedenen spec. Wärmen dieser Oxyde und des Wasserdampfes selbst, zwischen 0 und 600° kennen. Es würde genügen, dass bei Rothglühhitze die Bildungswärme des wasserfreien Oxyduls (+34,5—B bei 0°) unter die des Wassers (+35,2—A bei 0°) sinke, um die totale Reduction der Eisenoxyde durch Wasserstoff zu erklären. Wir kennen ferner nicht die Dissociationsspannungen, infolge deren jedes Oxyd sich entwässert, jedes Oxyd sich in verschiedene andere Oxyde umwandelt, jedes polymere Oxyd in den ursprünglichen, nicht condensirten Zustand überzugehen strebt etc., und gerade diese Spannungen beherrschen das Gleichgewicht zwischen dem Eisen, dem Wasserstoffe und den Sauerstoffverbindungen dieser beiden Elemente. Die Unkenntniss aller dieser Verhältnisse macht eine Erklärung der Vorgänge bei Rothglühhitze so schwierig; zwar sind die allgemeinen Principien bekannt, aber die speciellen Daten fehlen, um sie für den einzelnen Fall mit aller Schärfe anwenden zu können.

Vf. berechnet schliesslich folgende Werthe:

O = 8 g entwickelt bei der Verbindung mit Fe zu FeO (Hydrat) . . . +34,5 cal
O = 8 g „ „ „ mit Fe zu magnetischem Oxyd +33,6 cal
O = 8 g „ „ „ mit Fe zu Eisenoxyd (Hydrat) +31,9 cal.

Die Verbindungswärme nimmt daher für die gleiche Menge Sauerstoff ab vom Oxydul *zu magnetischem* Oxyd und von letzterem zum Oxyd, was im Einklange steht mit *anderen Beobachtungen*, die der Vf. so oft bei seinen Untersuchungen über multiple *Proportionen gemacht hat.* Die geleistete Arbeit wird geringer, d. h. die Affinität nimmt

in dem Maasse ab, wie die Menge des gebundenen Sauerstoffes grösser wird. Was endlich die Verbindungswärme von FeO mit Fe_2O_3 (+4,4 cal) betrifft, so entspricht sie der Bildungswärme schwacher Säuren. (C. r. **92.** 17—22. [3.*] Jan.)

J. Ogier, *Thermische Untersuchungen über die Bromide und Jodide des Phosphors.* I. *Phosphorjodid.* Berthelot und Louguinine haben die Bildungswärme des Phosphortrijodides bestimmt; der Vf. hat das Dijodid studirt und festzustellen versucht, ob Phosphor und Jod sich auch noch in anderen Verhältnissen, als in PJ_2 und PJ_3 miteinander verbinden. Die Darstellung des Dijodids wurde leicht im Calorimeter dadurch bewirkt, dass man Phosphor auf Jod bei Gegenwart einer geringen Menge Schwefelkohlenstoff einwirken liess. Bei der Berechnung der Resultate ist nur eine unbedeutende Correctur nöthig, wegen der geringen Menge Jodid, welches im Schwefelkohlenstoffe gelöst bleibt. Man fand:

P fest + J_2 fest = PJ_2 fest, entw. . . . . . + 9,88 cal
P fest + J_2 Gas = PJ_2 fest, entw. . . . . . +20,68 cal.

Um den Versuch zu controliren, wurde auf dieselbe Weise die Darstellung des Trijodids ausgeführt:

P + J_3 fest = PJ_3 fest, entw. . . . . +10,9 cal
Berthelot und Louguinine fanden . . . . . +10,5 cal,

indem sie die Trijodide durch Kali zersetzten.

Es geht aus diesen Messungen hervor, dass die Addition von 1 Aeq. Jod zu dem Dijodid nur noch wenig Wärme (ungefähr +1 cal) entwickelt, und hieraus lässt sich schliessen, dass die Verbindungen PJ_4 und PJ_5, wenn sie wirklich entstehen, mit einer Wärmeentwickelung von fast gleich Null sich bilden müssen, und daher jedenfalls sehr unbeständig sind. Vf. hat die Existenz dieser Verbindungen darzuthun versucht, indem er im Calorimeter 1 Aeq. Phosphor auf 5 Aeq. Jod einwirken liess. Die dabei entwickelten Wärmemengen waren sehr unbedeutend grösser als die, welche der Bildung des Trijodides entsprechen, nämlich gleich +11,0 cal. Die Verbindungen des Phosphors mit steigendem Aequivalenten Jod können daher mit den Salzhydraten oder besser mit den alkalischen Amalgamen verglichen werden, bei welchen ebenfalls die Verbindung des Salzes oder des Metalles mit dem ersten Aequivalent Wasser oder Quecksilber bei weitem die grösste Wärme entbindet.

Der Vf. hat die Versuche noch auf eine andere Art ausgeführt, indem er titrirte Lösungen von Jod und Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf einander wirken liess und diese Lösungen selbst als calorimetrische Flüssigkeiten benutzte. Unter diesen Bedingungen sind die Resultate weniger präcis infolge der grossen Flüchtigkeit und der geringen spec. Wärme des Schwefelkohlenstoffes. Er giebt an, dass die Addition von 2 Aeq. Jod zu einer Lösung von Phosphortrijodid in Schwefelkohlenstoff keine Wärmeentwickelung beobachten liess.

Diese Versuche führten dahin, die Lösungswärmen des Phosphors, des Jodes und der Phosphorjodide in Schwefelkohlenstoff zu bestimmen. Man fand:

P	(31 g) + 68 CS_2 (38 g)	absorbirt	—0,46 cal
J	(127 g) + 68 CS_2	„	—2,4 „
PJ_3	(412 g) + 68 CS_2	„	—3,3 „

Die Lösungswärme des Dijodids ist positiv und ungefähr +5 cal. Sie lässt sich nicht genau bestimmen, weil, wenn man es in Schwefelkohlenstoff löst oder Lösungen von Phosphor und Jod in dem Verhältnisse von P : J_2 mit einander mischt, das Thermometer langsam steigt, wodurch die Messung unmöglich wird. Das Lösungsmittel scheint also chemisch auf das Dijodid einzuwirken und mit ihm eine Verbindung zu bilden, deren Isolirung dem Vf. nicht gelungen ist. Man weiss übrigens, dass die Lösungen von PJ_2 in CS_2 im Lichte sich rasch verändern und eine orangerothe Substanz abscheiden.

2. *Phosphorpentabromid.* Dieses kann durch Wasser im Calorimeter zersetzt werden nach der Gleichung:

$$PBr_5 + 5HO = PO_5 \text{ gelöst} + 5HBr \text{ gelöst.}$$

Bei dieser Reaction wurden +114,7 cal entwickelt. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme folgendermassen:

Erster Cyklus.		*Zweiter Cyklus.*	
$P + Br_5$ entwickelt	x	$P + O_5 +$ Wasser $= PO_5$ gelöst . .	$+202,7$ (T).
$5(H + O) = 5HO$ flüssig .	$+172,5$ cal	$5(H + Br) +$ Wasser $= 5HBr$ gel. .	$+147,5$ (B).
$5HO + PBr_5$	$+114,7$ cal.		

Hieraus leitet sich Folgendes ab:

$P + Br_5$ flüssig $= PBr_5$ fest, entwickelt . . . . $+63,0$ cal
$P + Br_5$ Gas $= PBr_5$ fest, „ . . . . $+83,0$ cal
$P + Br_5$ fest $= PBr_5$ fest, „ . . . . $+62,3$ cal.

Der Vf. hat dieses Resultat controlirt, indem er die Synthese des Pentabromides aus Brom und Tribromid ausführte, von welchem BERTHELOT und LOUGUININE die Bildungswärme auf analytischem Wege gemessen haben. Die Reaction:

$PBr_3 + Br_2$ flüssig, entwickelt . . . . $+20,3$ cal,

was für PBr_5 die Zahl $+62,9$ cal giebt, übereinstimmend mit der obigen.

3. *Phosphoroxybromid.* Dasselbe wurde in reinem Zustande nach der Methode von BAUDRIMONT dargestellt; es zersetzt sich mit Wasser glatt nach der Gleichung

$$PBr_3O_2 + 3HO = PO_5 \text{ gelöst} + 3HBr \text{ gelöst.}$$

Diese Zersetzung entwickelt $+79,7$ cal, woraus sich berechnet:

$$P + O_2 + \begin{cases} Br_3 \text{ flüssig} = PBr_3O_2 \text{ fest, entwickelt} \ . \ . \ +108,0 \text{ cal} \\ Br_3 \text{ Gas} = PBr_3O_2 \text{ fest, „} \ . \ . \ +120,0 \text{ cal.} \end{cases}$$

Zum Schlusse stellt der Vf. die auf die Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen bezüglichen Zahlen zusammen. Die für die Chloride, das Tribromid und das Trijodid des Phosphors geltenden Zahlen sind von BERTHELOT und LOUGUININE.

$P + Cl_3$ Gas $= PCl_3$ flüss.	$+ 75,8$ cal	$P + Br_5$ Gas $= PBr_5$ fest	$+ 83,0$ cal
$P + Cl_5$ Gas $= PCl_5$ fest	$+107,8$ „	$PBr_3 + Br_2$ Gas $= PBr_5$ fest . .	$+ 28,4$ „
$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$ fest	$+ 32,0$ „	$P + Br_3 + O_2 = PBr_3O_2$ fest . .	$+120,0$ „
$P + Cl_3 + O_2 = PCl_3O_2$ flüss. . .	$+142,4$ „	$PBr_3 + O_2 = PBr_3O_2$ fest . .	$+ 65,4$ „
$PCl_3 + O_2 = PCl_3O_2$ flüss. . .	$+ 66,6$ „	$P + J_2$ Gas $= PJ_2$ fest	$+ 20,68$ „
$P + Br_3$ Gas $= PBr_3$ flüss. . . .	$+ 54,6$ „	$P + J_3$ Gas $= PJ_3$ fest	$+ 27,1$ „

Zwischen den Verbindungen des Jods und denen des Chlors oder Broms besteht folgende Differenz: Die Addition neuer Aequivalente Brom und Chlor zum Tribromid und Trichlorid ist mit einer beträchtlichen Wärmeentwickelung verbunden ($+28,4$ cal und $+32,0$ cal); ebenso bringt die Fixation von O_2 auf PBr_3 und PCl_3 einen fast gleichen Effect hervor ($+65,4$ cal und $+66,6$ cal). Nichts ähnliches tritt bei Jodverbindungen ein, indem die Addition weiterer Jodäquivalente nahezu gar keine Wärmeentwickelung veranlasst. (C. r. **92.** 83—86. [10.*] Jan.)

J. M. Crafts und **F. Meier,** Ueber die *Dichte des Joddampfes.* Die Entdeckung der anormalen Dampfdichte des Jodes ist eins der wichtigsten Resultate, die mit dem Apparate von V. MEYER erhalten wurden. Letzterer nahm zwischen 1027 und 1567° die Dichte als constant und gleich $^2/_3$ der normalen an. Kurze Zeit nach der Veröffentlichung von MEYER fanden die Vff., dass die Dichte zwischen 650° und 1350° regelmässig abnimmt. MEYER hat später zugegeben, dass seine Zahlenangaben etwas zu hoch waren, und nimmt infolge dessen für die höchste Temperatur eine Dampfdichte an, welche gleich der Hälfte der normalen ist; er giebt die Grenze $^2/_3$ auf, ohne die andere $^1/_2$ anzunehmen, welche die Vff. sowohl auf Grund ihrer Versuchsresultate, als auch der Hypothese einer Dissociation des Moleküls J_2 in zwei Atome $J + J$ annehmen zu müssen glaubten. Es bleibt immerhin eine ziemliche Differenz zwischen den Zahlen der Vff. und denen von MEYER bestehen, besonders bei 1050°. MEYER fand bei diesem Punkte die Dichte gleich 5,83, und die Vff. gleich 7,1. In letzterer Zeit hat TROOST die Dampfdichte des Jods ebenfalls bestimmt und dieselbe bei 1250° gleich 5,7 gefunden. Da diese Zahl der von MEYER gefundenen sehr nahe kommt, so schliesst letzterer, dass die DUMAS'sche Methode und die seinige identische Resultate geben.

Um dieselbe Zeit gelangten die Vff. zur Aufstellung der Ansicht, dass eine geringere Spannung, veranlasst durch Mischung von Luft mit Dämpfen, die Dichte eines Körpers, der dissociationsfähig ist, vermindern könne, und dass sich hieraus die verschiedenen Resultate der beiden Methoden erklären; diese Meinung war auf Versuche gegründet, und *weit entfernt,* dieselben zurückzuziehen, sind die Vff. vielmehr der Ansicht, dass sie eins *der nützlichsten Daten* darbietet, um die Frage nach der Constitution des Joddampfes *zu entscheiden.* Spätere Versuche von TROOST stellten mit Sicherheit die Variation der

Dichte bei 448° fest, wenn man die Spannung vermindert, doch scheinen dieselben nicht geeignet, die Annahme einer Dissociation, wie es Troost gethan, unwahrscheinlich zu machen.

Die Vff. haben die Frage von neuem in Untersuchung gezogen und nach mehreren Methoden die Variation der Dampfdichte des Jods mit der Spannung und mit der Temperatur studirt.

Die aus ihren Resultaten sich ableitenden theoretischen Schlussfolgerungen sind folgende: Bei niederen Temperaturen kann das Jod in dem molecularen Zustande J_2 existiren, zerfällt aber bei hohen Temperaturen in einzelne Atome; die Variationen der Dichte mit der Temperatur und dem Drucke entsprechen einer Dissociation, welche nach den zwischen diesen beiden Grenzen schon oft beobachteten Verhältnissen fortschreitet. Wenn es sich um die Dissociation eines Moleküls in homogene Atome handelt, so kann man zur Demonstration der Thatsache nicht die von Sainte-Claire Deville angewendeten Methoden brauchen, und man muss annehmen, dass die absoluten Proben fehlerhaft sind; aber man kann nicht verkennen, dass alle Erscheinungen so verlaufen, wie sie verlaufen müssen, wenn eine Dissociation stattfände, und diese Hypothese scheint allein die Erklärung der bemerkenswerthen Thatsache zu ermöglichen, dass die Grenzen den beiden Zuständen J_2 und J entsprechen. (C. r. **92.** 39—42. [3.*] Jan.)

3. Anorganische Chemie.

P. Hautefeuille und **J. Chappuis**, Ueber die *Untersuchung von Gasgemengen durch das Spektroskop.* Die Vff. haben constatirt, das sdie Gase, welche aus den Effluviumapparaten ausströmen, durch das Spektroskop untersucht werden können. In der That kann man auf diesem Wege Spuren von Ozon nachweisen, wenn man zur Beobachtung eine hinreichend lange Gasschicht hat. Andererseits weiss man, dass für die Nachweisung der Untersalpetersäure schon eine sehr kurze Schicht genügt, um das Absorptionsspectrum zu zeigen. Die Vff. haben diese Methode angewendet, um die Zerstörung des Ozons durch Wärme nachzuweisen und die durch Elektrisation eines Stickstoff-Sauerstoffgemenges entstehenden Producte zu studiren. Folgendes sind die wichtigsten Resultate:

Die Absorptionsbanden des reinen und trocknen Ozons (aus reinem Sauerstoffe bereitet) verschwinden bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei Rothglühhitze rasch, und zwar sowohl in einem geschlossenen Gefässe als auch in einem Gasstrome; das Spectrum wird zuletzt continuirlich, ohne dass irgend eine dunkle Linie zu bemerken ist. Dieselbe Erscheinung beobachtet man, wenn man ein Gemenge von Ozon und Stickstoff erhitzt, doch nur unter der Bedingung, dass der Stickstoff nicht den Effluviumapparat passirt hat. Das Spektroskop gestattet also, die isomere Umwandlung des Ozons in Sauerstoff zu verfolgen und zu zeigen, dass bei dieser Zerstörung keine Untersalpetersäure auftritt.

Man nimmt gewöhnlich an, dass man bei Vermeidung zu starker elektrischer Spannungen durch den Effluviumapparat Ozon bei Gegenwart von Stickstoff erzeugen kann, ohne Bildung von Untersalpetersäure. Mittels des Spektroskopes konnten die Vff. nachweisen, dass bei der Elektrisation eines trocknen Gemenges, welches mindestens $^1/_7$ Stickstoff enthält, bei gewöhnlicher Temperatur immer ein bis jetzt noch nicht bekannter Körper auftritt, welcher durch ein sehr deutliches Absorptionsspectrum charakterisirt ist. Das Spectrum, welches man erhält, wenn man eine Röhre von 2 m Länge, mit dem Gasgemenge gefüllt, einschaltet, besitzt alle die breiten Absorptionsbanden, welche früher als charakteristisch für das Ozon beschrieben wurden, und ausserdem noch feine, sehr dunkle Linien in Roth, Orange und Grün. Weder elektrisirter Stickstoff, noch salpetrige, Untersalpeter- und Salpetersäure zeigen ein solches Spectrum.

Wenn man die Gase, welche diese Spektren geben, durch Wasser leitet, so wird dasselbe sauer und zeigt nachher das Gas nur noch das Ozonspektrum. Setzt man ein unvollkommen getrocknetes Gasgemenge der Einwirkung des Effluviums aus, so verschwindet das obengenannte Linienspektrum ebenfalls; es gehört also jedenfalls einem Anhydrid an, welches sauer ist oder in eine Säure übergehen kann.

Dasselbe Gasgemenge zersetzt sich in Rothglühhitze rasch, wobei Untersalpetersäure entsteht. Das Spektroskop gestattet, dieser Erscheinung genau zu folgen. Die Banden des Ozons und die neuen Linien werden allmälig durch die Banden ersetzt, welche die Untersalpetersäure charakterisiren, und zuletzt bleiben diese allein übrig. Die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur ist langsam; beobachtet man sie spektroskopisch, so zeigt sie eine hervorragende Eigenthümlichkeit; während eines Zeitraumes von 24—48 Stunden verschwinden die Banden des neuen Körpers vollständig, ohne dass eine Spur Untersalpetersäure gebildet worden ist; hierauf erscheint letztere langsam und die Zersetzung ist nach einigen Tagen vollendet. Hieraus lässt sich schliessen, dass der gebildete Körper sich *zuerst in Sauerstoff und wasserfreie* Salpetersäure zersetzt, welche dann ihrerseits

wieder in Untersalpetersäure und Sauerstoff übergeht. Der neue Körper, um den es sich handelt, ist also fähig, sich freiwillig oder durch Wärme zu zersetzen und schliesslich in Untersalpetersäure überzugehen.

Die Vff. theilten diese Resultate BERTHELOT mit, welcher ihnen hierauf von einer Beobachtung, die er noch nicht veröffentlicht hatte, Kenntniss gab: Untersalpetersäure, dem Effluvium bei Gegenwart von Sauerstoff ausgesetzt, wurde farblos. Die Vff. haben diese Versuche wiederholt und constatirt, dass ein geeignetes Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff in der That, wenn es den Effluviumapparat passirt hat, farblos wird, und weiter, dass es die Banden des neuen Körpers zeigt, aber nicht diejenige der Untersalpetersäure.

Diese Beobachtungen finden eine Erklärung, wenn man die Bildung einer *Uebersalpetersäure* annimmt, die unter analogen Bedingungen entsteht, wie die von BERTHELOT beschriebene Ueberschwefelsäure. (C. r. **92.** 80—82. [10.*] Jan.)

Berthelot, Beobachtungen über die *Uebersalpetersäure.* In Bezug auf die vorstehende Mittheilung von HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS theilt der Vf. mit, dass er bei seinen Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Effluviums und über die Ueberschwefelsäure auch die Uebersalpetersäure darzustellen versucht hat. Dabei beobachtete er, dass ein Gemenge von Sauerstoff und Untersalpetersäure sich unter dem Einflusse des elektrischen Effluviums entfärbt, aber nach mehreren Stunden wieder die rothe Farbe der Untersalpetersäure annimmt. Dies deutet auf die Existenz eines neuen Körpers hin, welcher aus Stickstoff und Sauerstoff besteht und mehr Sauerstoff enthält, als die Untersalpetersäure, im Uebrigen aber auch verschieden von dem Salpetersäureanhydrid ist, weil letzteres sich lange Zeit unverändert conserviren und sich überdies durch Kälte leicht in Krystalle umwandeln lässt, was bei dem neuen Körper nicht der Fall ist. Da der Vf. noch Genaueres über diesen Körper durch Fortsetzung seiner Versuche zu erfahren hoffte, so hat er diese Beobachtungen bis jetzt noch nicht publicirt, wird aber durch die Arbeit von HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS dazu veranlasst. (C. r. **92.** 82—83 [10.*] Jan.)

A. Högbom, Ueber *Fluorverbindungen des Tellurs.* Vf. löste verschiedene Hydrate und Carbonate in Fluorwasserstoffsäure, mischte die Lösung mit telluriger Säure und liess das Ganze über Schwefelsäure eindampfen. Auf diese Weise konnten keine Salze des Berylliums, Silbers, Zinks, Kupfers und Nickels erhalten werden. Die Lösungen von Kupfer und Nickel geben beim Abdampfen nur einfache Fluoride in guten Krystallen. Ist die tellurige Säure im Ueberschusse, so erhält man wasserhaltige Krystalle von Tellurfluorid von der Formel $TeFl_4 + 4H_2O$. Nur Kalium, Ammonium und Barium gaben Fluortellurverbindungen. Diese Salze krystallisiren ziemlich gut, werden aber an der Luft opak. Durch Wasser erleiden sie Zersetzung. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel RFl_5Te. Das Ammoniumsalz, $NH_4Fl_5Te + H_2O$, bildet farblose Prismen, das Kaliumsalz, KFl_5Te, farblose Nadeln und das Bariumsalz, $BaFl_{10}Te_2 + H_2O$, unregelmässige Prismen. (Bull. Par. **35.** 60—62. 20. Jan. [15. Dec. 1880.] Upsala.)

E. B. Shuttleworth, *Vortheilhafte Darstellung von Eisenchlorid.* Man soll nicht, wie es gewöhnlich geschieht, die Salpetersäure in die Eisenchlorürlösung giessen, sondern umgekehrt, die Eisenchlorürlösung in langsamem Strome in die Salpetersäure fliessen lassen. Die Reaction soll hierbei schon in der Kälte und viel gleichmässiger verlaufen. (Pharm. Journ. Trans.; Pol. Notizbl. **35.** 384.)

4. Organische Chemie.

A. Damoiseau, Ueber *directe Darstellung chlorirter und bromirter Producte der Methylreihe, besonders des Chloroforms und Bromoforms.* In einer früheren Notiz hat der
we... eine Methode beschrieben, welche die Substitution von Chlor und Brom in Kohlen-
Dissoc...stoffen ermöglicht, indem er dazu die Einwirkung einer hohen Temperatur und die
bleibt i...rende Eigenschaft gewisser poröser Körper benutzt. Er theilt in dem Folgenden
MEYER ...tate mit, welche er durch Anwendung dieser Methode zur Darstellung chlorirter
5,83, und ...rter Producte der Methylreihe erhalten hat.
ebenfalls bes...an von dem Methylchlorid aus, so erhält man leicht die Verbindungen $C_2H_2Cl_2$,
MEYER gefund...Cl_4, wenn man wie folgt verfährt. Chlor wird in regelmässigem Strom mit
und die seinige ...pfen gemischt und durch eine mit Thierkohle gefüllte und auf 250—350°
Um dieselbe Z...itet. Die Substitution geht von Anfang an mit grosser Regelmässigkeit
Spannung, veranlass Chlor verschwindet vollständig. Das Gas wird zur Absorption der
der dissociationsfähig...re durch Wasser geleitet und dann abgekühlt, wodurch man ein
sultate der beiden Me...Zusammensetzung den angewendeten Mengen von Chlor und Methyl-
weit entfernt, dieselben ... diese Weise lassen sich z. B. in kurzer Zeit mehrere hundert
der nützlichsten Daten ...tellen. Die Reaction vollzieht sich mit einer solchen Glätte, dass
zu entscheiden. Später ...ler Darstellung des Chloroforms für ökonomisch vortheilhaft hält,
...gend reines Methylchlorid zu angemessenem Preise liefert.

Ebenso leicht geht die Einwirkung des Broms auf Methylbromid von statten, wobei man die Producte $C_2H_2Br_2$, C_2HBr_3 und C_2Br_4 erhält.

Die Versuche haben ergeben, dass auch viele andere Körper, welche bei der angegebenen Temperatur nicht zersetzt werden, auf diese Weise substituirt werden können. Allein es wird doch die Temperatur durch verschiedene Umstände, besonders durch die Gegenwart der Thierkohle wesentlich modificirt. So giebt z. B. die Essigsäure, welche für sich erst bei Rothglühhitze zersetzbar ist, wenn man sie mit Chlor oder Brom und Thierkohle auf 300° erhitzt, keine substituirten Essigsäuren, sondern Zersetzungsproducte der Essigsäure und substituirte Derivate der letzteren. Arbeitet man mit einem Gemenge, welches 1, 2, 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Essigsäure enthält bei 300°, so ist das aus der Röhre austretende Gas nahezu farblos; nachdem aber der Bromwasserstoff absorbirt ist, findet man eine reichliche Menge Kohlensäure, und die condensirbaren Producte bestehen fast ganz aus Bromderivaten des Methans. Mit Chlor und Essigsäure erhält man verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Chloroform. Mit Brom ist die Operation noch leichter zu regeln, und es scheint sich hierdurch eine der vortheilhaftesten Methoden zur Darstellung von Bromoform darzubieten. Hierüber macht der Vf. folgende Angaben.

Ein Gemenge von 1 Theil krystallisirbarer Essigsäure und 8 Theilen Brom lässt man Tropfen für Tropfen in eine mit Kohle gefüllte und auf 280—300° erhitzte Röhre fallen. Das gasförmige Reactionsproduct wird abgekühlt und in einen leeren Kolben geleitet, von welchem aus ein Gasableitungsrohr in eine Waschflasche geht, in der die Salzsäure absorbirt wird. Auf diese Weise konnte der Vf. in einigen Stunden mehr als 500 g eines Productes erhalten von dem reichlich $^4/_5$ zwischen 147 und 155° siedeten, während das Bromoform selbst bei 152° siedet. (C. r. **92.** 42—44. [3.*] Jan. 1881.)

A. Geuther, Ueber die *Verwandlung der Chlorkohlensäure in Ameisensäure.* Die vier Affinitätskräfte des Kohlenstoffs, kurz „Affinitäten" genannt, lassen sich den von diesem Element erzeugten Sauerstoffverbindungen, dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure nach, in zwei Gruppen theilen, nämlich in die eine Gruppe, welche die zwei Affinitäten umfasst, die bei der Bildung des Kohlenoxyds thätig werden, und in die andere Gruppe, welche die zwei Affinitäten umfasst, welche bei dem Uebergang des Kohlenoxyds in Kohlensäure zur Wirksamkeit gelangen. Man kann die ersteren als „Kohlenoxydaffinitäten" und die letzteren als „Kohlensäureaffinitäten" bezeichnen.

Die Beantwortung folgender darauf bezüglicher Fragen ist nun von hohem wissenschaftlichen Interesse: 1. Sind die „Kohlensäureaffinitäten" unter sich gleich oder ungleich? 2. Sind die „Kohlenoxydaffinitäten" unter sich gleich oder ungleich? 3. Sind die „Kohlensäureaffinitäten" und die „Kohlenoxydaffinitäten" unter sich gleich oder ungleich? Eine sichere Antwort auf die erstere Frage zu finden, hat sich Vf. schon seit einer Reihe von Jahren bemüht, ist aber, da sich grössere, nicht rasch zu überwindende experimentelle Schwierigkeiten in den Weg stellten, nicht bis zum Ziele gelangt. Deshalb hat er Röse aufgefordert, die Untersuchung fortzusetzen. Die von diesen gewonnenen Resultate, welche eine sichere Antwort auf die erstere Frage ergeben haben, werden weiter unten (S. 106) mitgetheilt.

Als Ausgangspunkt für die Versuche diente das Chlorkohlenoxyd resp. die daraus erzeugten Chlorkohlensäureäther. Vf. seinerseits suchte zunächst zu erfahren, ob man in ihnen das Chlor gegen Wasserstoff auswechseln und also die Chlorkohlensäure in Ameisensäure überführen könne, und dann, wenn dies möglich war, ob die so entstandene Ameisensäure mit der gewöhnlichen identisch sei oder nicht. Röse seinerseits fiel die Aufgabe zu, zu entscheiden, ob diejenigen Kohlensäureäther, welche verschiedene Alkylreste enthielten, also die gemischten Kohlensäureäther, je nach ihrer Darstellung identisch seien oder nicht.

Die Verwandlung der Chlorkohlensäure in Ameisensäure hat schon Butlerow (Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1863. 489) mit Hülfe von Natriumamalgam und Wasser versucht, ist aber dabei zu keinem günstigen Resultate gelangt. Vf. hat den Versuch wiederholt und dabei ein mittelgutes Resultat gewonnen. Butlerow giebt an, dass er Natriumcarbonat, Weingeist und Natriumchlorid erhalten habe; das Auftreten der Ameisensäure betreffend sagt er: „ausserdem war es möglich die Bildung unbedeutender Spuren Ameisensäure nachzuweisen, da aber ihre Quantität äusserst gering war, und die Alkalimetalle die Kohlensäure bekanntlich zu reduciren vermögen, so kann diese Bildung nicht als ein Beweis der Umwandlung des Phosgenäthers zu Ameisensäureäther vermöge directer Substitution von Chlor durch Wasserstoff angesehen werden." Je langsamer indess, wie Vf. gefunden hat, die Reaction verläuft, d. h. je niedrigere Temperaturen man anwendet, um so mehr wird vom Chlorkohlensäureäther dabei in Ameisensäure und Alkohol verwandelt, ein Beweis zugleich dafür, dass es eine directe Substitution des Chlors durch Wasserstoff ist, welche die Bildung der Ameisensäure veranlasst, und nicht eine Reduction vorerst gebildeter Kohlensäure durch das Alkalimetall, die bekanntlich nur bei höherer Temperatur statthat.

Vf. hat drei Versuche angestellt: einen ersten, bei welchem eine zur völligen Substi-

wieder in Untersalpetersäure und Sauerstoff übergeht. Der neue Körper, um den es sich handelt, ist also fähig, sich freiwillig oder durch Wärme zu zersetzen und schliesslich in Untersalpetersäure überzugehen.

Die Vff. theilten diese Resultate BERTHELOT mit, welcher ihnen hierauf von einer Beobachtung, die er noch nicht veröffentlicht hatte, Kenntniss gab: Untersalpetersäure, dem Effluvium bei Gegenwart von Sauerstoff ausgesetzt, wurde farblos. Die Vff. haben diese Versuche wiederholt und constatirt, dass ein geeignetes Gemenge von Untersalpetersäure und Sauerstoff in der That, wenn es den Effluviumapparat passirt hat, farblos wird, und weiter, dass es die Banden des neuen Körpers zeigt, aber nicht diejenige der Untersalpetersäure.

Diese Beobachtungen finden eine Erklärung, wenn man die Bildung einer *Uebersalpetersäure* annimmt, die unter analogen Bedingungen entsteht, wie die von BERTHELOT beschriebene Ueberschwefelsäure. (C. r. **92.** 80—82. [10.*] Jan.)

Berthelot, Beobachtungen über die *Uebersalpetersäure.* In Bezug auf die vorstehende Mittheilung von HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS theilt der Vf. mit, dass er bei seinen Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Effluviums und über die Ueberschwefelsäure auch die Uebersalpetersäure darzustellen versucht hat. Dabei beobachtete er, dass ein Gemenge von Sauerstoff und Untersalpetersäure sich unter dem Einflusse des elektrischen Effluviums entfärbt, aber nach mehreren Stunden wieder die rothe Farbe der Untersalpetersäure annimmt. Dies deutet auf die Existenz eines neuen Körpers hin, welcher aus Stickstoff und Sauerstoff besteht und mehr Sauerstoff enthält, als die Untersalpetersäure, im Uebrigen aber auch verschieden von dem Salpetersäureanhydrid ist, weil letzteres sich lange Zeit unverändert conserviren und sich überdies durch Kälte leicht in Krystalle umwandeln lässt, was bei dem neuen Körper nicht der Fall ist. Da der Vf. noch Genaueres über diesen Körper durch Fortsetzung seiner Versuche zu erfahren hoffte, so hat er diese Beobachtungen bis jetzt noch nicht publicirt, wird aber durch die Arbeit von HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS dazu veranlasst. (C. r. **92.** 82—83 [10.*] Jan.)

A. Högbom, Ueber *Fluorverbindungen des Tellurs.* Vf. löste verschiedene Hydrate und Carbonate in Fluorwasserstoffsäure, mischte die Lösung mit telluriger Säure und liess das Ganze über Schwefelsäure eindampfen. Auf diese Weise konnten keine Salze des Berylliums, Silbers, Zinks, Kupfers und Nickels erhalten werden. Die Lösungen von Kupfer und Nickel geben beim Abdampfen nur einfache Fluoride in guten Krystallen. Ist die tellurige Säure im Ueberschusse, so erhält man wasserhaltige Krystalle von Tellurfluorid von der Formel $TeFl_4 + 4H_2O$. Nur Kalium, Ammonium und Barium gaben Fluortellurverbindungen. Diese Salze krystallisiren ziemlich gut, werden aber an der Luft opak. Durch Wasser erleiden sie Zersetzung. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel RFl_5Te. Das Ammoniumsalz, $NH_4Fl_5Te + H_2O$, bildet farblose Prismen, das Kaliumsalz, KFl_5Te, farblose Nadeln und das Bariumsalz, $BaFl_{10}Te_2 + H_2O$, unregelmässige Prismen. (Bull. Par. **35.** 60—62. 20. Jan. [15. Dec. 1880.] Upsala.)

E. B. Shuttleworth, *Vortheilhafte Darstellung von Eisenchlorid.* Man soll nicht, wie es gewöhnlich geschieht, die Salpetersäure in die Eisenchlorürlösung giessen, sondern umgekehrt, die Eisenchlorürlösung in langsamem Strome in die Salpetersäure fliessen lassen. Die Reaction soll hierbei schon in der Kälte und viel gleichmässiger verlaufen. (Pharm. Journ. Trans.; Pol. Notizbl. **35.** 384.)

4. Organische Chemie.

A. Damoiseau, Ueber *directe Darstellung chlorirter und bromirter Producte der Methylreihe, besonders des Chloroforms und Bromoforms.* In einer früheren Notiz hat der Vf. eine Methode beschrieben, welche die Substitution von Chlor und Brom in Kohlenwasserstoffen ermöglicht, indem er dazu die Einwirkung einer hohen Temperatur und die condensirende Eigenschaft gewisser poröser Körper benutzt. Er theilt in dem Folgenden die Resultate mit, welche er durch Anwendung dieser Methode zur Darstellung chlorirter und bromirter Producte der Methylreihe erhalten hat.

Geht man von dem Methylchlorid aus, so erhält man leicht die Verbindungen $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 und C_2Cl_4 wenn man wie folgt verfährt. Chlor wird in regelmässigem Strom mit Methylchloriddämpfen gemischt und durch eine mit Thierkohle gefüllte und auf 250—350° erhitzte Röhre geleitet. Die Substitution geht von Anfang an mit grosser Regelmässigkeit von statten und das Chlor verschwindet vollständig. Das Gas wird zur Absorption der entstandenen Salzsäure durch Wasser geleitet und dann abgekühlt, wodurch man ein Product erhält, dessen Zusammensetzung den angewendeten Mengen von Chlor und Methylchlorid entspricht. Auf diese Weise lassen sich z. B. in kurzer Zeit mehrere hundert Gramm Chloroform darstellen. Die Reaction vollzieht sich mit einer solchen Glätte, dass der Vf. diese Methode der Darstellung des Chloroforms für ökonomisch vortheilhaft hält, wenn die Technik genügend reines Methylchlorid zu angemessenem Preise liefert.

Ebenso leicht geht die Einwirkung des Broms auf Methylbromid von statten, wobei man die Producte $C_2H_2Br_2$,C_2HBr_3 und C_2Br_4 erhält.

Die Versuche haben ergeben, dass auch viele andere Körper, welche bei der angegebenen Temperatur nicht zersetzt werden, auf diese Weise substituirt werden können. Allein es wird doch die Temperatur durch verschiedene Umstände, besonders durch die Gegenwart der Thierkohle wesentlich modificirt. So giebt z. B. die Essigsäure, welche für sich erst bei Rothglühhitze zersetzbar ist, wenn man sie mit Chlor oder Brom und Thierkohle auf 300° erhitzt, keine substituirten Essigsäuren, sondern Zersetzungsproducte der Essigsäure und substituirte Derivate der letzteren. Arbeitet man mit einem Gemenge, welches 1, 2, 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Essigsäure enthält bei 300°, so ist das aus der Röhre austretende Gas nahezu farblos; nachdem aber der Bromwasserstoff absorbirt ist, findet man eine reichliche Menge Kohlensäure, und die condensirbaren Producte bestehen fast ganz aus Bromderivaten des Methans. Mit Chlor und Essigsäure erhält man verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Chloroform. Mit Brom ist die Operation noch leichter zu regeln, und es scheint sich hierdurch eine der vortheilhaftesten Methoden zur Darstellung von Bromoform darzubieten. Hierüber macht der Vf. folgende Angaben.

Ein Gemenge von 1 Theil krystallisirbarer Essigsäure und 8 Theilen Brom lässt man Tropfen für Tropfen in eine mit Kohle gefüllte und auf 280—300° erhitzte Röhre fallen. Das gasförmige Reactionsproduct wird abgekühlt und in einen leeren Kolben geleitet, von welchem aus ein Gasableitungsrohr in eine Waschflasche geht, in der die Salzsäure absorbirt wird. Auf diese Weise konnte der Vf. in einigen Stunden mehr als 500 g eines Productes erhalten von dem reichlich $^4/_5$ zwischen 147 und 155° siedeten, während das Bromoform selbst bei 152° siedet. (C. r. **92.** 42—44. [3.*] Jan. 1881.)

A. Geuther, Ueber die *Verwandlung der Chlorkohlensäure in Ameisensäure.* Die vier Affinitätskräfte des Kohlenstoffs, kurz „Affinitäten“ genannt, lassen sich den von diesem Element erzeugten Sauerstoffverbindungen, dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure nach, in zwei Gruppen theilen, nämlich in die eine Gruppe, welche die zwei Affinitäten umfasst, die bei der Bildung des Kohlenoxyds thätig werden, und in die andere Gruppe, welche die zwei Affinitäten umfasst, welche bei dem Uebergang des Kohlenoxyds in Kohlensäure zur Wirksamkeit gelangen. Man kann die ersteren als „Kohlenoxydaffinitäten“ und die letzteren als „Kohlensäureaffinitäten“ bezeichnen.

Die Beantwortung folgender darauf bezüglicher Fragen ist nun von hohem wissenschaftlichen Interesse: 1. Sind die „Kohlensäureaffinitäten“ unter sich gleich oder ungleich? 2. Sind die „Kohlenoxydaffinitäten“ unter sich gleich oder ungleich? 3. Sind die „Kohlensäureaffinitäten“ und die „Kohlenoxydaffinitäten“ unter sich gleich oder ungleich? Eine sichere Antwort auf die erstere Frage zu finden, hat sich Vf. schon seit einer Reihe von Jahren bemüht, ist aber, da sich grössere, nicht rasch zu überwindende experimentelle Schwierigkeiten in den Weg stellten, nicht bis zum Ziele gelangt. Deshalb hat er Röse aufgefordert, die Untersuchung fortzusetzen. Die von diesen gewonnenen Resultate, welche eine sichere Antwort auf die erstere Frage ergeben haben, werden weiter unten (S. 106) mitgetheilt.

Als Ausgangspunkt für die Versuche diente das Chlorkohlenoxyd resp. die daraus erzeugten Chlorkohlensäureäther. Vf. seinerseits suchte zunächst zu erfahren, ob man in ihnen das Chlor gegen Wasserstoff auswechseln und also die Chlorkohlensäure in Ameisensäure überführen könne, und dann, wenn dies möglich war, ob die so entstandene Ameisensäure mit der gewöhnlichen identisch sei oder nicht. Röse seinerseits fiel die Aufgabe zu, zu entscheiden, ob diejenigen Kohlensäureäther, welche verschiedene Alkylreste enthielten, also die gemischten Kohlensäureäther, je nach ihrer Darstellung identisch seien oder nicht.

Die Verwandlung der Chlorkohlensäure in Ameisensäure hat schon Butlerow (Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1863. 489) mit Hülfe von Natriumamalgam und Wasser versucht, ist aber dabei zu keinem günstigen Resultate gelangt. Vf. hat den Versuch wiederholt und dabei ein mittelgutes Resultat gewonnen. Butlerow giebt an, dass er Natriumcarbonat, Weingeist und Natriumchlorid erhalten habe; das Auftreten der Ameisensäure betreffend sagt er: „ausserdem war es möglich die Bildung unbedeutender Spuren Ameisensäure nachzuweisen, da aber ihre Quantität äusserst gering war, und die Alkalimetalle die Kohlensäure bekanntlich zu reduciren vermögen, so kann diese Bildung nicht als ein Beweis der Umwandlung des Phosgenäthers zu Ameisensäureäther vermöge directer Substitution von Chlor durch Wasserstoff angesehen werden.“ Je langsamer indess, wie Vf. gefunden hat, die Reaction verläuft, d. h. je niedrigere Temperaturen man anwendet, um so mehr wird vom Chlorkohlensäureäther dabei in Ameisensäure und Alkohol verwandelt, ein Beweis zugleich dafür, dass es eine directe Substitution des Chlors durch Wasserstoff ist, welche die Bildung der Ameisensäure veranlasst, und nicht eine Reduction vorerst gebildeter Kohlensäure durch das Alkalimetall, die bekanntlich nur bei höherer Temperatur statthat.

Vf. *hat drei Versuche angestellt:* einen ersten, bei welchem eine zur völligen Substi-

tution ungenügende Menge von Natriumamalgam angewandt worden war, einen zweiten, bei welchem eine genügende Menge desselben verwandt, aber das Gefäss blos mit Brunnenwasser gekühlt worden war, und einen dritten, bei welchem die berechnete Menge von Natriumamalgam angewandt, aber das Gefäss mit Eiswasser gekühlt worden war. In allen Fällen wurde während der Reaction die Stöpselflasche, worin die Einwirkung verlief, sehr fleissig umgeschüttelt und durch häufiges Oeffnen des Stöpsels das mit entstehende Wasserstoffgas entweichen gelassen. Aus diesen Versuche ergab sich: 1. dass durch directe Auswechslung des Chlors gegen Wasserstoff die Chlorkohlensäure in Ameisensäure verwandelt werden kann, und 2. dass die hierbei entstehende Säure keine andere ist, als die gewöhnliche Ameisensäure. (Lieb. Ann. **205.** 11. Nov. [Aug.] 1880. Jena.)

N. A. Bunge, *Elektrolyse der Ameisen- und Mellithsäure.* I. *Ameisensäure.* Die Resultate bisheriger Untersuchungen über diesen Gegenstand lauten übereinstimmend dahin, dass bei der Elektrolyse sowohl der freien Säure als auch von deren Salzen CO_2 entstehe; überdies wurde von verschiedenen Beobachtern theils das Auftreten von O allein, theils von O und H zugleich wahrgenommen. Vf. unternahm von neuem die Versuche mit wässerigen Lösungen der Säure von 70—80°C. und gelangte dabei zu ganz analogen Resultaten, wie seinerzeit bei der Elektrolyse von Oxalsäure. Das gegenseitige Mengenverhältniss der ausgeschiedenen Gase wurde bei einer Säure vom spec. Gew. 1,032 (17°C.) unter Anwendung von 8 Bunsen'schen Elementen zu 1 Vol. H auf 0,942 Vol. CO_2 und 1 Vol. H auf 0,921 Vol. CO_2 gefunden. Bei Anwendung dünnerer Elektroden unter sonst gleichen Umständen besteht das Gas aus

$$\begin{array}{ll} CO_2 \ldots\ldots & 4{,}277 \\ \left\{\begin{array}{l} O \ldots\ldots \\ H_2 \ldots\ldots \end{array}\right. & \begin{array}{l} 2{,}434 \\ 4{,}868 \end{array} \\ H_2 \ldots\ldots & 4{,}781 \\ \hline & 16{,}360 \end{array}$$

was dem Verhältnisse von 1 Vol. „freien" H auf 0,8945 Vol. CO_2 entspricht, und bei einem zweiten Versuche:

$$\begin{array}{ll} CO_2 \ldots\ldots & 4{,}953 \\ \left\{\begin{array}{l} O \ldots\ldots \\ H_2 \ldots\ldots \end{array}\right. & \begin{array}{l} 1{,}542 \\ 3{,}084 \end{array} \\ H_2 \ldots\ldots & 4{,}999 \\ \hline & 14{,}578 \end{array}$$

oder 1 Vol. „freien" H auf 0,9910 Vol. CO_2. Diesen Resultaten gemäss fast Vf. den Zerfall auf als:

$$\begin{array}{c} 2CH_2O_2 = H_2 + 2CHO_2 \\ 2CHO_2 + H_2O = 2CH_2O_2 + O \\ CH_2O_2 + O = CO_2 + H_2O \end{array}$$

und stellt damit in Zusammenhang die von ihm gemachte Beobachtung, dass die relative Menge an CO_2 unter allen der Oxydation günstigen Verhältnissen zunimmt, so insbesondere bei Verminderung der Stromstärke, bei Steigerung der Temperatur und der Concentration, wie auch bei Vergrösserung der Oberfläche der Elektroden.

II. *Mellithsäure.* Entsprechend der Kekulé'schen Ansicht über die Elektrolyse organischer Säuren wäre man berechtigt, zu erwarten, bei der Elektrolyse der Mellithsäure werde am +P hauptsächlich CO zur Ausscheidung gelangen:

$$C_6(COOH)_6 = H_6 + \underbrace{C_6(CO_2)_6}_{12\,CO},$$

was jedoch nicht geschieht, indem die gasigen Producte der Elektrolyse wässeriger Lösungen von Mellithsäure vielmehr aus H, O und CO_2 mit höchstens Spuren aus CO bestehen. Das Verhältniss von „freiem" H und CO_2 ist dabei sehr wechselnd, auf 1 Vol. H : 0,86, 0,75, 2,46, 1,23 im Vol. CO_2. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 415—22. Nov. [15. Oct.] 1880. Kiew, techn. Labor. der St. Wladimir-Univ.)

E. Duvillier, Ueber die *Amidosäuren der Isovaleriansäure.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 433—48. Dec. 1880; C.-Bl. 1879. 309.)

Heinrich Kiliani, *Darstellung von Glykolsäure aus Zucker.* Lävulose und Dextrose werden in wässeriger Lösung durch Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *Glykolsäure, Oxalsäure* und Kohlensäure oxydirt. Viel leichter und rascher erfolgt die *Oxydation bei 50—55°*; das Verhältniss der gebildeten Glykolsäure zu dem zersetzten

Zucker ist aber nahezu das gleiche, wie wenn die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen worden wäre. Oxydirt man im kochenden Wasserbade, so erhält man, namentlich aus Dextrose, nur sehr wenig Glykolsäure. Aus Dextrose entsteht überhaupt bei sonst gleichen Bedingungen immer weniger Glykolsäure als aus Lävulose. Statt reiner Dextrose lässt sich auch gewöhnlicher Stärkezucker verwenden.

Da freie Glykolsäure in wässeriger Lösung mit Silberoxyd erwärmt einen Silberspiegel liefert und zu Oxalsäure oxydirt wird, so lässt sich die Ausbeute an Glykolsäure steigern, wenn man der Zuckerlösung kohlensauren Kalk zusetzt. Um bestimmtere Anhaltspunkte über die besten Bedingungen der Glykolsäuredarstellung zu gewinnen, hat Vf. einige quantitative Versuche ausgeführt, deren Resultate unten zusammengestellt sind. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit ohne vorherige Filtration mit Schwefelwasserstoff gesättigt und vom Silber (das durch Schwefelwasserstoff nur wenig angegriffen wird) und Schwefelsilber abfiltrirt. In einem Theile des auf ein bestimmtes Volum verdünnten Filtrates wurde der unzersetzte Zucker mit FEHLING'scher Kupferlösung bestimmt. Die Hauptportion der Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalk gekocht und in einem abgemessenen Theile des Filtrates das Calcium bestimmt. Hieraus konnte die Glykolsäure berechnet werden, da sich ausser dem glykolsauren Kalk keine andere Calciumverbindung in der Lösung befand.

In der folgenden Tabelle ist in der Rubrik „p. c. C" angegeben, wie viel Procente von dem Kohlenstoffe des zersetzten Zuckers in der gebildeten Glykolsäure enthalten waren. L. bedeutet Lävulose; D. Dextrose und St. Stärkezucker.

		$C_6H_{12}O_6$ angew.	$C_6H_{12}O_6$ zersetzt	Gebildet $C_2H_4O_3$	p. c. C in $C_2H_4O_3$	
Bei gewöhnlicher Temperat.	L.	1,7538	1,2615	0,6634	41,51	
		1,0375	0,7844	0,4158	41,85	
		2,2636	1,1567	0,7016	47,87	
		1,4147	1,0283	0,6175	47,41	
	D.	2,1770	0,9437	0,2580	20,37	
		1,6714	0,8236	0,2312	22,16	
	St.*	5,3872	2,2900	0,7490	25,81	
Bei 55°	D.	2,8643	2,4659	1,0621	34,00	Zusatz von $CaCO_3$
Im kochend. Wasserbade	L.	4,4690	4,1300	0,9940	19,00	
		4,4690	3,5970	0,9547	20,95	
		1,7774	1,4177	0,4316	24,03	
	D.	1,7896	1,3893	0,1723	9,79	
		1,8579	1,5622	0,1777	8,98	

Da die Regeneration des zur Oxydation verwendeten Silberoxydes sehr einfach und das Rohmaterial bei Anwendung von Stärkezucker oder von Invertzucker sehr billig ist, da ferner der glykolsaure Kalk sofort fast rein erhalten wird, kann diese sehr rasch verlaufende Reaction als eine bequeme Methode zur Darstellung von Glykolsäure verwendet werden. Am zweckmässigsten verfährt man in folgender Weise:

Man kocht 1 Thl. Rohrzucker mit 20 Thln. 2 procentiger Schwefelsäure zwei Stunden am Rückflusskühler, entfernt dann durch kohlensauren Baryt die Schwefelsäure und fügt das Filtrat zu der feuchten Mischung von 2 Thln. kohlensaurem Kalk mit dem aus 10 Thln. Höllenstein bereiteten Silberoxyd. Wenn das kurz vorher mit heissem Wasser ausgewaschene Silberoxyd noch warm war, so beginnt nach 5 bis 10 Minuten eine ziemlich lebhafte Kohlensäureentwicklung. Nach Beendigung derselben erwärmt man im Wasserbade auf 50° bis zum Aufhören der Gasentwicklung, filtrirt, wäscht aus, und dampft die silberfreie Lösung des glykolsauren Kalks ein. Nach 24 Stunden ist in der Regel die Krystallisation des letzteren vollendet. Die Mutterlauge enthält neben unzersetztem Zucker

* *Angew. 8 g Stärkezucker, hierin 5,38 g* $C_6H_{12}O_6$.

etwas ameisensauren Kalk. Bei Anwendung von Stärkezucker setzt man die Auflösung desselben in 20 Thln. Wasser zu einem Gemische von Silberoxyd und kohlensaurem Kalke in dem oben gegebenen Verhältniss. Vf. erhielt so aus 8,5 g Rohrzucker 2,5 g und aus 9 g Stärkezucker 1,5 g über Schwefelsäure getrockneten glykolsauren Kalk. (Lieb. Ann. **205.** 191—193. 11. Nov. 1880. München.)

V. Markownikoff und **Isenz,** *Itakonsäureanhydrid.* Vff. erhielten solches bei der Behandlung von itakonsaurem Silber mit Chloracetyl in Form durchsichtiger farbloser rhombischer Prismen, vom Schmelzp. 68,5°. Die wässerige Lösung des Anhydrids lieferte Krystalle von der Form der Itakonsäure und dem Schmelzp. 162—163°. Bei der Destillation des Anhydrids ging dasselbe gegen 210° als farb- und geruchloses Oel über (der Schmelzpunkt des Citrakonsäureanhydrids liegt bei 212°), das mit Wasser Citrakonsäure vom Schmelzp. 80° lieferte. Vff. gedenken in ähnlicher Weise das Terephtal- und Fumarsäureanhydrid darzustellen. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 447—449. Novbr. [25. Sptbr.] 1880. Moskau.)

Bruno Röse, Ueber *neue Kohlensäureäther.* I. *Chlorkohlensäureäther,* Chlorkohlensäureäthyläther, Chlorkohlensäuremethyläther, Chlorkohlensäurepropyläther, Chlorkohlensäureisobutyläther, Chlorkohlensäureisoamyläther. II. Aether der zweibasische Kohlensäure: Kohlensäuremethyläther; Kohlensäurepropyläther, Kohlensäureisobutyläther, Kohlensäureisoamyläther, Kohlensäuremethyläthyläther, Kohlensäuremethylisobutyläther, Kohlensäureäthylisoamyläther. — Diese Versuche wurden zu dem Zwecke ausgeführt, um zu entscheiden, ob die vier Kohlenstoffaffinitäten unter sich gleich oder ungleich sind. (Siehe oben Geuther S. 103). Da die vollständige Identität der gleich zusammengesetzten gemischten Kohlensäureäther, einerlei nach welcher Weise sie dargestellt wurden, dargethan werden konnte, so ist dies ein Beweis dafür, dass die beiden Kohlenstoffaffinitäten, welche in ihnen die Alkyloxylgruppen binden (oder das Chlor im Chlorkohlenoxyd festhalten) gleich sind. (Vergleiche dagegen die abweichenden Resultate von Schreiner in seiner Abhandlung über zwei bemerkenswerthe Fälle von Metamerie **80.** 789, sowie die daran geknüpfte Bemerkung von Kolbe (791)). (Lieb. Ann. **205.** 227—54. 11. Nov. [Aug.] 1880. Jena.)

Heinrich Kiliani, Ueber *Inulin.* (Inaug.-Diss. Lieb. Ann. **205.** 145—190. 11. Nov. 1880. München.)

C. Friedel und **M. Balsohn,** *Einwirkung von Aethylenbromid auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium.* 3 Thle. Aethylenbromid wurden mit 15 Thln. Toluol und ungefähr 1 Thl. Chloraluminium gemengt und gelinde erwärmt, so lange sich noch Bromwasserstoffsäure entwickelte. Hierauf behandelte man das Product mit Wasser und destillirte die aufschwimmende ölige Flüssigkeit. Nachdem das überschüssige Toluol übergegangen war, stieg das Thermometer rasch, und man konnte eine Portion zwischen 295 und 310° sammeln. Weiter gingen noch andere Portionen über, welche theilweise krystallisirten. Das rectificirte Hauptproduct siedete schliesslich zwischen 297 und 300°. Es ist ein gelbliches, leichtes Oel, welches sich von den anderen Producten, die es begleiten, leicht trennen lässt; die 5—6° höher siedenden Antheile setzen bereits Krystalle ab. 50 g Aethylenbromid hatten 35 g von diesem Producte geliefert. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_2H_4(C_6H_4.CH_3)_2$. Es ist demnach ein Kohlenwasserstoff, den man als *Ditolyläthylen* auffassen kann. Allerdings ist es möglich, dass trotz der Constanz des Siedepunktes der Kohlenwasserstoff doch keine einheitliche Verbindung ist, sondern mehrere Isomere enthält. Nach der Theorie sind 9 Verbindungen möglich.

Der Kohlenwasserstoff wurde der Oxydation unterworfen, um durch die Untersuchung der Producte Thatsachen zu erhalten, welche Schlüsse auf seine Constitution zu ziehen gestatteten. 5 g wurden 70 Stunden lang im Rückflusskühler mit 47 g Kaliumdichromat und 63 g Schwefelsäure, verdünnt mit 190 g Wasser, erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war kein Oel mehr an der Oberfläche des Chromsäuregemisches vorhanden, sondern nur noch eine weisse feste Masse, welche man durch Filtration abschied, mit Wasser wusch und in Ammoniak löste; hierauf wurde die ammoniakalische Lösung filtrirt und durch Salzsäure gefällt. Es entstand ein weisser, amorpher Niederschlag, den man sorgfältig wusch und aus einer grösseren Menge siedenden Wassers umkrystallisirte. Ein Theil scheint sich schwerer zu lösen, als der Rest. Die in Wasser gelöste Säure krystallisirt bei der Abkühlung in gut ausgebildeten, kleinen Prismen, welche unlöslich in kaltem Wasser sind; sie schmilzt erst über 300° und sublimirt, ohne Wasser abzuscheiden. Das Sublimat ist krystallinisch, und der Rückstand davon besteht aus etwas Kohle. Der in Wasser nicht gelöste Antheil verhält sich ebenso, sublimirt, aber ohne zu schmelzen. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Chlorbarium einen geringen Niederschlag, aber es wird dadurch nicht alle Säure gefällt. Die Säure ist in concentrirter Schwefelsäure löslich und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Bei einem anderen Versuche hatte man die Oxydation ebenso, wie oben beschrieben, ausgeführt, trotzdem war eine gewisse Menge von dem Oel unoxydirt geblieben. Die gebildeten Säuren aber waren identisch

mit den vorher erhaltenen. Nach den Analysen, welche die Formel $C_6H_4(CO_2H)_2$ ergaben und nach dem Verhalten sind die gebildeten Säuren ein Gemenge von *Isophtalsäure* und *Terephtalsäure;* letztere scheint in grösserer Menge gebildet zu werden. Durch Oxydation wird also der Kohlenwasserstoff unter Abscheidung der Aethylengruppe in zwei Hälften gespalten und beide durch Oxydation der Methylgruppe in Säuren verwandelt. Die Entstehung der beiden Säuren lässt sich erklären entweder durch die Existenz eines einheitlichen Kohlenwasserstoffes, welcher die beiden Tolylgruppen in einer solchen Stellung enthält, dass in Beziehung zur Aethylengruppe, die eine Methylgruppe in der Para- die andere in der Metastellung sich befindet; oder durch die Existenz zweier isomeren Kohlenwasserstoffe von nahezu gleichen Siedepunkten, in denen die beiden Tolylgruppen in Bezug auf das Aethylen symmetrisch gestellt sind. (Bull. Par. **35**. 52—54. 20. Jan.)

Th. Weyl und **X. Zeitler,** Ueber die *Sauerstoffabsorption des Pyrogallols in alkalischer Lösung.* Die Versuche haben ergeben, dass die absorbirende Kraft des Pyrogallols in alkalischer Lösung eine Function der Alkalescenz der Lösung ist. (Lieb. Annal. **205**. 255—64. 11. Nov. [27. Juli.] 1880. Erlangen.)

O. Gürke, Ueber *α- und β-Dibenzhydroxamsäureäthylester und α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure;* ein Beitrag zur Kenntniss der sogen. *physikalischen Isomerie.* (Lieb. Ann. **205**. 279—91. 29. Nov. 1880. Königsberg.)

Lossen, *Bemerkung zu vorstehender Abhandlung.* (Lieb. Ann. **205**. 291—94. 29. Nov. 1880. Königsberg.)

7. Analytische Chemie.

J. Pellieux und **E. Allary,** *Massanalytische Bestimmung des Jods.* Die von den Vff. bereits vor einigen Jahren (Bull. Par. **32**. 273) vorgeschlagene Methode der Jodometrie gründet sich auf die Anwendung einer Bromlösung von constantem Wirkungswerthe und zwar benutzen sie hierzu eine Lösung von 2 g eines Gemisches aus 5 Mol. NaBr und 1 Mol. $NaBrO_3$, welches man durch Sättigen von Natronlauge mit Brom und Eindampfen erhält. Durch Salzsäure wird hieraus das Brom in Freiheit gesetzt, welches dann aus der Jodkaliumlösung Jod ausscheidet. Bei der Ausführung dieser Methode ist zu beachten, dass man Substanzen, welche Cyan- und Thioverbindungen enthalten, wie solche im Varech vorkommen, zuvor mit Natronkalk glühen muss. Dieses Glühen (mit Rothglühhitze) muss eine halbe Stunde dauern. Die Quantität des Natronkalkes soll dem 3—4fachen Gewichte der zu untersuchenden Substanz gleichkommen. Man wird genaue Resultate erhalten, wenn die später zugesetzte Salzsäure bei Gegenwart von Stärke unmittelbar eine Blaufärbung giebt. — Die Vff. bringen jetzt einen Nachtrag zu dieser Methode, worin gesagt wird, dass man, bevor man zur Bestimmung des Jods mittels des Bromatgemenges schreitet, diese blaue Färbung zerstören muss, wozu man eine verdünnte Lösung von Schwefelnatrium, aber weder schweflige Säure, noch ein alkalisches Hyposulfit anwenden kann. In gewissen Fällen, z. B. wenn Eisen vorhanden ist, lässt sich zwar die Blaufärbung beseitigen, ohne dass man eine farblose Flüssigkeit erhält; diese bleibt vielmehr etwas gelb, aber die Farbe ist vollkommen verschieden von der Gelbfärbung, welche durch Jod hervorgebracht werden kann und der Uebergang aus einer Farbe in die andere lässt sich sehr leicht beobachten. (Bull. Par. **35**. 10—11. 5. Jan. [10. Dec. 1880.] Paris, Soc. Chim.)

O. Hesse, Ueber die *Bestimmung des Cinchonidinsulfats im käuflichen Chininsulfat auf optischem Wege.* (Lieb. Ann. **205**. 217—222. 11. Nov. 1880. München.)

F. Kratschmer, Beiträge zur *quantitativen Bestimmung von Glykogen, Dextrin und Stärkemehl.* (Pflüg. Arch. **24**. 134—164. 18. Jan.)

H. Jay, *Nachweisung von Alkohol in transparenten Seifen.* 50 g Seife werden fein zerschnitten und in einen Kolben von 200 ccm gebracht, darauf setzt man 30 ccm concentrirte Schwefelsäure zu und schüttelt bis zur vollständigen Lösung. Die Masse erhitzt sich und bräunt sich ein wenig; man versetzt sie mit Wasser und lässt abkühlen bis die abgeschiedenen Fettsäuren erstarrt sind. Die wässerige Flüssigkeit wird ausgegossen und fast ganz neutralisirt und destillirt. Von dem Destillat sammelt man die ersten 25 ccm, filtrirt und versetzt sie nach dem Verfahren von Riche und Bardy mit $^1/_2$ ccm Schwefelsäure von 18 p. c. B. und $^1/_2$ ccm Kaliumpermanganat (15 g im Liter). Man wartet eine Minute oder etwas länger, setzt dann 8 Tropfen Natriumhyposulfit von 33° B. und darnach 1 ccm einer Lösung von Fuchsin (1 dg im Liter). Wenn Alkohol vorhanden ist, so beobachtete man nach 5 Minuten eine schöne violette Färbung. Tritt dieselbe erst nach einer Viertelstunde ein, so kann man nicht auf die Gegenwart von Alkohol schliessen. (Bull. Par. **35**. 51—52. 20. Jan.)

A. Terquem's neuer Gasbrenner und Lampe für monochromatisches Licht.

(Angemeldet beim deutschen Reichspatentamte P. A. Nr. 34076.)

A. *Der Gasbrenner.*

Die Lampe, welche eine Abänderung der BUNSEN'schen und wie diese zur Hervorbringung höherer Temperaturen bestimmt ist, hat nach Figur 1 folgende Einrichtung. Auf einem eisernen Fusse ist das messingene Gaszuleitungsrohr mit der Ausströmungsspitze *b* befestigt. Ueber derselben steht das Brennerrohr *a*, welches durch die Schraube *f* an den beiden Tragsäulen *dd* je nach Bedürfniss in gewissen Grenzen auf und nieder bewegt werden kann. Der Vortheil dieser Construction ist der, dass der Luftzutritt nicht von der Seite, sondern von unten her gleichmässig erfolgt, wodurch eine bessere Mischung der Luft mit dem Gas erzielt wird. Es sei zugleich hier bemerkt, dass diese Art der Luftzuführung bereits vor Jahren von VOGEL empfohlen worden ist. Am oberen Ende des Brennerrohres sind im Innern desselben zwei sich kreuzende vertikal stehende Metallblättchen an der Wand der Röhre befestigt. Dieselben theilen, indem sie ein Stück über der Brennerröhre vorstehen, die Oeffnung in vier gleiche Theile.



Figur 1.

Soll die Lampe in Gebrauch genommen werden, so schiebe man das Brennerrohr *a* dicht auf das Gaszuleitungsstück, zünde das ausströmende Gas an und ziehe das Rohr wieder in die Höhe, bis an der Basis der Flamme vier kleine Kegel von blaugrüner Farbe entstehen. Entzündet man das Gas, ohne das Brennerrohr niederzuschieben, so tritt leicht ein Zurückschlagen der Flamme ein.

Der Vorzug dieser Lampe vor der BUNSEN'schen ist der, dass die Flamme durch Spaltung an ihrer Basis in allen ihren Theilen eine gleichmässige und bedeutend höhere Temperatur erhält. Die Hitze des Brenners ist eine so hohe, dass ein Kupferdraht von 1,5 mm Stärke an jeder Stelle der Flamme zum Schmelzen kommt, was einer Temperatur von ca. 1100° C. entspricht.

Ein Platintiegel mit dieser Lampe erhitzt, wird über und über glühend, und sehr strengflüssige Salze, wie: Kochsalz, Borax, phosphorsaures Natron etc. können rasch zum Schmelzen gebracht werden. Da ausserdem die Gase innerhalb der Flamme über den oben erwähnten blaugrünen Kegeln nur aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff (und Wasserdampf) bestehen und keine Kohlenwasserstoffe mehr enthalten, so greifen sie die Oberfläche des Tiegels nicht an. Ferner kann man mit dieser Lampe auch Apparate, welche die Flamme nicht berühren sollen, heizen, indem man auf die vertikalen Scheidewände des Brennerrohres eine gewölbte Kupferscheibe steckt, welche die Flamme horizontal verbreitet (Fig. 2).


Figur 2.

Die getrennte Aufstellung und das leichte Abheben des Brennerrohres *a* hat den grossen Vortheil, dass die Ausströmungsspitze *b* nicht warm wird und sich leicht reinigen lässt, was bei spektralanalytischen Untersuchungen von grossem Werthe ist, da öfters einfallende Substanzen die Brennerröhre beschmutzen und die Oeffnung verstopfen.

B. *Die Lampe für monochromatisches Licht.*

An einer hohen messingenen Säule mit eisernem Fusse, Fig. 3, wird das Gaszuleitungsstück durch die Schraube *f* gehalten und das Brennerrohr *a* durch die Schraube *c* in der richtigen Entfernung von *b* fixirt. Es hat diese Construction den Vortheil, dass man die Flamme in jeder beliebigen Höhe, wie es das Experiment erfordert, aufstellen kann. An der Säule lässt sich ferner ein sechsarmiger Stern *d* verschieben, in dessen federnden Arme sich Eisendrähte von verschiedener Form einschieben lassen. Ueber der Flamme kann noch der Schornstein *e* aufgestellt werden, der dazu dient, dieselbe ruhiger zu machen und den oberen Theil zu verdecken. Die in dem Sterne befindlichen Eisendrähte werden zur Erzeugung von gelbem Lichte vorbereitet, indem man die Drahtösen erst in Salzwasser und dann in geschmolzenes und pulverisirtes Kochsalz taucht. Hierauf schiebt man die Drähte wieder in die Arme des Sternes und erwärmt das Salz vorsichtig über kleiner Flamme, bis es zum Schmelzen kommt. Man hebt nun das Brennerrohr *a* so weit, bis die kleinen Kegel an der Basis der Flamme entstehen, und senkt die Salzperlen, bis diese den Gipfel der Kegel berühren. Das Licht, welches die Flamme hervorbringt, ist ungefähr viermal so hell, als das anderer zu demselben Zwecke geeigneter Lampen. Sind sämmtliche Arme des Sternes mit Salzperlen oder anderen Versuchsobjecten versehen, so erhält man ein Licht, welches für die längsten saccharimetrischen Beobachtungen ausreicht. Eine Erschütterung des Apparates muss man vermeiden, wenn derselbe im Gebrauch ist, damit die geschmolzenen Salzperlen nicht abfallen.



Figur 3.

Herr Prof. A. TERQUEM in Lille hat Unterzeichnetem die Anfertigung der vorstehend beschriebenen Lampe und Nachsuchung eines Patentes für Deutschland übertragen. Da bereits die öffentliche Anmeldung seitens des k. k. Patentamtes unter Nr. 34076 erfolgt ist, bringe ich die Lampe zum Verkauf und liefere dieselbe, nach Fig. 1 mit Hahnstück, Stern und Schornstein zu 6 Mk., nach Fig. 2 als einfache Gaslampe zu 4 Mk., mit Hahnstück und als monochromatische Lampe, Fig. 3, zu 18 Mk.

Leipzig, Weststrasse 88.

Dr. Stöhrer, Sohn.

Ueber die Vertheilung des Arsens im thierischen Organismus nach Einverleibung von arseniger Säure,

von

E. Ludwig.

(Fortsetzung.)

I. Thierversuche.

A. *Chronische Intoxication.* — Ein grosser Fleischerhund von 21,500 g Körpergewicht erhielt mit seinem gewöhnlichen Futter vom 12. bis incl. 31. Juli 1877, d. i. während 19 Tage, je 0,15 g weissen Arsenik, vom 1. August bis incl. 11. August, also während 12 Tage, täglich 0,1 g Arsenik. Es waren also in dem Zeitraume von 31 Tagen 4,05 g Arsenik dem Hunde beigebracht worden. Am 12. August starb das Thier; die am 13. August von Hrn. Dr. Schlemmer vorgenommene Section ergab Folgendes:

Gehirn, Lungen und Herz blutreich; Leber und Milz nur wenig bluthaltig; im Magen ziemlich viel Inhalt, Schleimhaut geröthet, gelockert, mit viel Schleim und Flocken, die wie coagulirter Schleim aussehen, bedeckt; Gedärme mit wässerigem Inhalte gefüllt, Schleimhaut stark geröthet; Nieren blutreich, in der Harnblase 78 ccm gelblichen Harnes.

Zur chemischen Untersuchung wurden verwendet: das Gehirn, die Leber, das Herz, der Knochen einer vorderen Extremität und der in der Harnblase vorgefundene Harn. Die drei aus gleichen Gewichtsmengen (102 g) von Gehirn, Leber und Herz erhaltenen Arsenspiegel waren sehr ungleich mächtig; die Leber enthielt weitaus am meisten Arsen, aus ihr wurden zwei sehr starke Arsenspiegel erhalten, während sowohl Gehirn als Herz nur je einen ganz schwachen Spiegel lieferten. Der Knochen ergab einen deutlichen, der Harn (78 ccm) einen starken Spiegel.

2. Ein grosser Fleischerhund von 27,500 g Körpergewicht erhielt vom 30. Juli bis incl. 15. August 1877 täglich 0,1 g, also im Ganzen 1,7 g Arsenik nebst seiner gewöhnlichen Nahrung. Vom 16. August ab wurden die Arsenikgaben ausgesetzt, am 12. September wurde das Thier, das sich anscheinend ganz wohl befand, getödtet. Die am 12. September von Hrn. Dr. Schlemmer vorgenommene Section ergab Folgendes:

Normale Befunde im Schädel, den Lungen, dem Herzen; Leber blutreich, Milz blutarm, sonst beide normal. Im Magen viel Inhalt, auf der fleckig gerötheten, gelockerten Schleimhaut gelblicher Schleim in dicker Lage, die Gefässe der Schleimhaut an den gerötheten Stellen deutlich und stark injicirt. Im Darm dünnflüssiger Inhalt, die Schleimhaut stark gelockert, ähnlich wie jene im Magen, fleckig geröthet. Auch im Dickdarm der gleiche Befund an der Schleimhaut, nur ist der Inhalt zu festen Knollen geballt; Nieren blutreich, in der Harnblase etwa 250 ccm gelblichen Harnes.

Auf Arsen wurden untersucht: Gehirn, Leber, Knochen und Harn. Für gleiche Gewichtsmengen (je 97 g) der verarbeiteten Organe ergab die Leber den stärksten Arsenspiegel, Gehirn und Knochen lieferten schwache, aber doch noch deutlich erkennbare Arsenspiegel, während aus dem Harne (260 ccm) nur ein leiser Anflug erhalten wurde.

3. Ein grosser, hellgelb gefärbter Hund von 27,000 g Körpergewicht erhielt vom 16. August bis incl. 11. September 1877 täglich mit seinem gewöhnlichen Futter 0,1 g, also im Ganzen 2,7 g Arsenik, das Thier zeigte während dieser Zeit keinerlei auffallende Erscheinungen, frass ziemlich gierig das vorgesetzte Futter und befand sich seinem Aussehen nach ganz wohl. Vom 12. September an wurden die Arsenikgaben sistirt, am 3. October wurde das Thier getödtet und zur Untersuchung auf Arsen das Herz (210 g), die Leber (835 g), das Gehirn (95 g) und der in der Blase vorgefundene Harn (110 g) entnommen. Im Marsh'schen Apparate

wurden für gleiche Gewichtsmengen (je 95 g) der Untersuchungsobjecte erhalten: aus der Leber ein starker, aus dem Gehirn dagegen ein schwacher, aber noch immerhin deutlich erkennbarer Arsenspiegel, während aus Herz und Knochen, sowie aus dem gesammten Harne (110 ccm) nur je ein leiser Anflug von metallischem Arsen erhalten wurde.

4. Ein grosser weiblicher Hund von 21,000 g Körpergewicht erhielt vom 22. December 1877 bis incl. 11. Januar 1878 täglich mit seinem gewöhnlichen Futter 0,1 g, also im Ganzen 2,1 g Arsenik; vom 12. Januar an wurde kein Arsenik mehr gegeben; am 19. Februar wurde das Thier getödtet und sofort darauf secirt. Die von Herrn Dr. Schlemmer vorgenommene Section ergab:

Gehirn und Hirnhäute ziemlich bluthaltig; Schleimhaut des Rachens, Kehlkopfeinganges blass und wie jene der Luft- und Speiseröhre mit reichlichem, glasigem Schleim belegt; Lungen blutreich; Herz links leer, rechts mit vielen lockeren Coagulis erfüllt; Leber blutreich, von normaler Färbung und Consistenz; Milz derb, blutarm. Im Magen nur sehr wenig Schleim und einige Speiserreste, Schleimhaut geröthet, stark gewulstet, aber nirgends ecchymosirt; Darmkanal gallig gefärbten Schleim führend, Schleimhaut blass, hie und da leicht geröthet, stark abschilfernd; Nieren blutreich, derb; Blase nur wenige Tropfen Harn enthaltend.

Zur Prüfung auf Arsen wurden verwendet: das Gehirn (115 g), die Leber (720 g), Muskelsubstanz (360 g) und der Knochen von einer vorderen Extremität. In diesem Falle lieferte nur die Leber einen starken Arsenspiegel; dagegen erwiesen sich Gehirn, Knochen und Muskelsubstanz als arsenfrei.

B. *Acute Intoxication.*

5. Einem grossen Hunde von 28,000 g Körpergewicht wurden am 30. Juni 1877 um 4 Uhr Nachmittags 3 g weissen Arseniks, in Wasser gelöst, eingegossen; schon 5 Minuten später erfolgte Erbrechen, das sich oft wiederholte, um 4 Uhr 35 Min. erfolgte eine diarrhöische Entleerung; um 5 Uhr 26 Min. beginnen heftige Krämpfe, welche bis zu dem um 6 Uhr eintretenden Tode andauern.

Zur chemischen Untersuchung auf Arsen gelangten: Gehirn, Leber, Harn und die Knochen von einer vorderen und hinteren Extremität. 90 g Gehirn lieferten nur einen schwachen Arsenspiegel, während aus derselben Menge Leber mehrere sehr starke Spiegel erhalten wurden; die beiden Knochen ergaben je einen kräftigen Spiegel, der Harn (40 ccm) enthielt unter allen Untersuchungsobjecten am meisten Arsen.

6. Ein grosser, schwarzer, langhaariger Haushund von 30,000 g Körpergew. erhielt am 3. Juli 1877 um 3 Uhr 20 Min. Nachm. 0,5 g Arsenik, in Wasser gelöst, mit dem Futter. Um 5 Uhr 45 Min. ist das Thier noch ganz munter, keinerlei sichtbare Vergiftungserscheinungen sind aufgetreten. Am 4. Juli Morgens sieht das Thier ganz munter aus; um 3 Uhr 30 Min. Nachm. an demselben Tage erhält es mit dem Futter eine Lösung von 1 g Arsenik. Da auch auf diese zweite Arsenikgabe keine Vergiftungserscheinungen erfolgen und das Thier gar nicht alterirt erscheint, so wird ihm am 5. Juli Morgens 10 Uhr 15 Min. eine Lösung von 2 g Arsenik mit dem Futter verabreicht. Nachdem die Hälfte des Futters und mit diesem also auch 1 g Arsenik verzehrt war, wurde eine grosse Menge schleimiger Flüssigkeit und auch etwas feste Nahrung erbrochen. Am 6. Juli Nachmittags versuchte ich, dem Thiere eine Lösung von 2 g Arsenik einzugiessen; es sträubte sich dabei so energisch, dass beinahe die Hälfte der Arseniklösung verschüttet, also nur ungefähr 1 g Arsenik einverleibt wurde. Bald nach dieser Eingiessung wird das Thier hinfällig und stirbt, ohne sich noch einmal zu erholen, am 7. Juli um 3 Uhr Nachmittags. Die am 9. Juli Morgens von Hrn. Dr. Schlemmer vorgenommene Section des bereits in Fäulniss befindlichen Cadavers ergab:

Gehirn und seine Häute blutarm, faul, Schleimhaut der Luftröhre missfärbig, blutig imbibirt, jene des Speiserohres etwas bräunlich verfärbt, in den unteren Partien einige Erosionen; Schleimhaut des Magens röthlich, missfärbig, an vielen Stellen von Fäulnissblasen abgehoben, im Grunde mit striemenförmigen ecchymosirten Stellen (Erosionen?) besetzt, gleichmässig abgeschilfert, ohne Schleimbelag. Der Mageninhalt ist eine bräunliche, blutige, dickliche Flüssigkeit, in der Menge von ungefähr 100 ccm. In den Gedärmen derselbe Inhalt bei gleicher Beschaffenheit der Schleimhaut, nur fehlen Ecchymosen. Lungen faul, Herz faul, beide blutig durchtränkt; Leber und Milz von Fäulnissgasen knisternd, blutig durchtränkt. In der Gallenblase gelbliche Galle in geringer Menge; Nieren faul, blutreich, in der Harnblase circa 150 ccm Harn.

Chemisch untersucht wurden das Gehirn (105 g), die Leber (730 g), Knochen von einer vorderen und von einer hinteren Extremität, endlich der Harn. In Bezug auf gleiche Mengen (105 g) Gehirn, Leber und Harn war das Resultat der chemischen Untersuchung Folgendes: Das Gehirn gab einen ganz schwachen Arsenspiegel, Leber und Harn dagegen erwiesen sich als stark arsenhaltig, sie gaben mehrere starke Spiegel; die beiden Knochen lieferten je einen deutlichen, aber keineswegs starken Spiegel.

7. Einem Hunde von 10,000 g Körpergewicht wird eine Lösung von 2 g Arsenik eingegossen; bald darauf erfolgte Erbrechen und das Thier geht wenige Stunden, nachdem es die Arseniklösung aufgenommen hat, unter den Erscheinungen der acuten Arsenikvergiftung zu Grunde. Die von Hrn. Dr. Zillner vorgenommene Section ergab folgenden Befund:

Spärlicher, mit reichlichem Schleim gemengter, chymöser und fäculenter Inhalt in Dünn- und Dickdarm. Die Magen- und Darmschleimhaut blass, ohne auffallende Veränderungen.

Der Untersuchung auf Arsen, welche in diesem Falle quantitativ durchgeführt wurde, unterzog ich die ganze Leber, das ganze Gehirn und den in der Harnblase vorgefundenen Harn. Es ergaben:

270 g	Leber	0,0595 g	arsensaure Ammoniakmagnesia
75 „	Gehirn	0,0010 „	„ „
35 „	Harn	0,0055 „	„ „

Diese Zahlen ergeben durch Rechnung:

für 100 g	Gehirn	0,0005 g	Arsen
für 100 „	Leber	0,0084 „	„
für 100 „	Harn	0,0060 „	„

In gleichen Gewichtsmengen enthielten demnach Leber und Harn ungefähr 17 Mal, resp. 12 Mal so viel Arsen als das Gehirn. (Schluss folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 8. Chemisches 23. Febr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Morley, Ueber die *Zusammensetzung der Luft.* Wenn an einem bestimmten Orte die Temperatur niedrig ist, und das Barometer hoch steht, so zieht ein vertikaler Luftstrom aus den oberen Regionen der Atmosphäre nach unten. Der Vf. hat mehrere Analysen von Luft, die zu solchen Zeiten gesammelt war, ausgeführt und gefunden, dass ihr Sauerstoffgehalt um 0,12—0,16 p. c. geringer ist, als zu anderen Zeiten. (Amer. Chem. Journ. **2.** 276. Oct. 1880. Amer. Ass. for the Adv. of Sc. Boston.)

C. T. Kingzett, Ueber die *Oxydation des Phosphors durch die atmosphärische Luft und einige Reactionen des Ozons und Wasserstoffsuperoxydes.*. (Journ. Chem. Soc. **37.** 792—807; C.-Bl. 1881. 32.)

A. Hantzsch, Ueber *p-Oxyphenetol und einige vom Hydrochinon derivirende Aldehyde und Alkohole.* Zur Gewinnung des p-Oxyphenetols ging der Vf. von den Salzen des p-Diazophenetols aus, und zwar stellte er zuerst das p-Diazophenetolchlorid, $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\,(1)\\ NNCl\,(4)\end{matrix}$ dar, indem er salzsaures p-Amidophenetol in alkoholischer Lösung mit Salpetrigsäure-Anhydrid behandelte. Das Chlorid wurde dann in das Sulfat verwandelt und letzteres mit Wasser und Schwefelsäure am Rückflusskühler mehrere Stunden lang gekocht. Nach Beseitigung des Harzes erhielt man das p-Oxyphenetol (Hydrochinonmonäthyläther), $C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\,(1)\\ OH\,(4)\end{matrix}$, in Form von dünnen, atlasglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt 66°, Siedep. 246—247° bei 760 mm ist: in kaltem Wasser merklich, in heissem leicht löslich, auch in Aether und Alkohol leicht löslich; giebt beim Kochen mit verdünnter HJ Hydrochinon.

Aethyl-p-Oxysalicylaldehyd, $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)(CHO)$, wurde durch Einwirkung von Chloroform auf das Oxyphenetol nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\ OH\end{matrix} + CHCl_3 + 4NaOH = C_6H_3\begin{matrix}OC_2H_5\\ ONa\\ CHO\end{matrix} + 3NaCl + 3H_2O$$

erhalten. Er bildet kurze dicke, anscheinend fast rechtwinkelige, gelbe Prismen mit schiefer Endfläche, ist in Wasser kaum löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc. Er vereinigt, wie der Salicylaldehyd, die Eigenschaften eines Aldehyds mit denen eines Phenols. Er wird durch Eisenchlorid selbst in der sehr verdünnten wässerigen Lösung intensiv violet gefärbt und liefert als Phenol mit den Alkalien gelbe, wohl krystallisirende Verbindungen, welche sich durch ihre bedeutende Färbekraft auszeichnen und von Wasser und Alkohol leicht gelöst werden. Als Aldehyd reducirt er, obwohl schwierig, ammoniakalische Silberlösung, indem sich ein glänzender Silberspiegel abscheidet. Schmilzt man ihn mit Kalihydrat im Silbertiegel, so erhält man p-Oxysalicylsäure vom Schmelzp. 196°, deren Identität mit der aus p-Diazosalicylsäure dargestellten hierdurch erwiesen ist. Durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren aus dem Aethyl-p-Oxysalicylaldehyd das Aethyl abzuspalten, gelang nicht, dagegen wurde durch mehrstün-

diges Erhitzen des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid der Aceto-Aethyl-p-Oxysalicylaldehyd, $C_6H_3(OCOCH_3)(OC_2H_5)(CHO)$, erhalten als schneeweisse, feine Krystallnädelchen, die bei 69° schmelzen und unter partieller Zersetzung bei 285° sieden; die Acetylgruppe kann leicht durch Kochen mit Alkalien und auch schon durch conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, sowie durch anhaltendes Kochen mit Halogenwasserstoffsäuren beseitigt werden.

Diäthyl-p-Oxysalicylaldehyd, $C_6H_3(OC_2H_5)_2(CHO)$, wurde leicht durch Erwärmen des Monäthylaldehydes mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge erhalten. Er bildet feine, strahlig gruppirte weisse Nadeln, welche bei 60° schmelzen und bei 280 bis 285° sieden.

Verhalten der Aldehyde gegen Oxydationsmittel. Oxydationsmitteln gegenüber sind die drei obigen Aldehyde sehr stabil, und es ist deshalb nicht gelungen, auch nur einen von ihnen in die zugehörige Säure überzuführen. Durch Salpetersäure wurde dagegen der Diäthylaldehyd in *Nitro-Diäthyl-p-Oxysalicylaldehyd*, $C_6H_2(OC_2H_5)_2(NO_2)(CHO)$, umgewandelt. Derselbe krystallisirt in dünnen gelben, sehr spröden Nadeln, schmilzt bei 129—130° und ist nicht unzersetzt flüchtig. In heissem Wasser ist er viel leichter löslich, als die bisher betrachteten Aldehyde, aber nur in Spuren mit Wasserdämpfen flüchtig.

Verhalten der Aldehyde gegen Reductionsmittel. Durch Natriumamalgam konnte nur der Monäthylaldehyd reducirt und in einen wohl charakterisirten Körper, nämlich in das Aethyl-p-Oxysaligenin, $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)(CH_2OH)$, übergeführt werden. Dieser Alkohol schmilzt bei 83,5°, ist in Wasser leichter löslich, als sein Aldehyd, in Alkohol und Aether sehr löslich, der Geschmack ist ein intensiv bitterer. (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **22.** 460—76. 9. Nov. 1880. Dresden, Polytechnikum.)

G. A. Barbaglia u. **P. Gucci,** Ueber die *Einwirkung der Wärme auf die Disulfite.* Natriumdisulfitlösung in zugeschmolzenen Röhren 7 Stunden lang erhitzt, zersetzt sich in Schwefel, Schwefelsäure und Natriumsulfat:

$$6NaHSO_3 = 3Na_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2H_2O.$$

Ammonium- und Magnesiumdisulfit gaben analoge Resultate:

$$6NH_4HSO_3 = 3(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2H_2O$$
$$3MgH_2SO_3 = 3MgSO_4 + H_2SO_4 + S_2 + 2H_2O.$$

(Ber. Chem. Ges. **13.** 2325—26. 10. Jan. Pisa.)

Vivian Lewes, Ueber die *Pentathionsäure.* Der Vf. hat auf Veranlassung von Debus eine Untersuchung der Pentathionsäure, deren Existenz von einer Seite bezweifelt, von anderer jedoch wieder dargethan worden ist, unternommen, und es ist ihm gelungen, ein Bariumsalz derselben darzustellen. Eine Wackenroder'sche Lösung, erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und schweflige Säure in Wasser, wurde ungefähr zur Hälfte mit Bariumhydrat neutralisirt, filtrirt, und die klare Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Nach 18 Tagen hatten sich Krystalle abgeschieden, deren Zusammensetzung einem Bariumsalze der Pentathionsäure mit 3 Mol. Wasser entsprach. Die Krystalle wurden getrennt und die Mutterlauge weiter eingedampft, wodurch man eine zweite Krystallisation erhielt, deren Zusammensetzung zwischen dem tetra- und pentathionsaurem Barium stand. Die von diesen abgeschiedene Mutterlauge lieferte nach abermaligem Eindampfen nochmals Krystalle von dem obengenannten Salze mit 3 Mol. Wasser. Dieses Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, welche Lösung durch starke Kalilauge in Bariumsulfit, Bariumhyposulfit und Schwefel zersetzt wird. Durch ein ähnliches Verfahren hat der Vf. auch pentathionsaures Kalium, und zwar sowohl in wasserfreiem Zustande, als auch mit 1 und 2 Mol. Wasser erhalten. (Chem. N. **43.** 41—42. 28. [20. Jan.] (London, Chem. Soc.)

A. Bernthsen, Das *hydroschwefligsaure Natron und seine Verwendung zur quantitativen Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes, des Kupfers, des Indigos und anderer Farbstoffe.* Alle Versuche, die der Vf. gemacht hat, reines hydroschwefligsaures Natron darzustellen, sind ihm bis jetzt misslungen; er wird darüber später ausführlicher berichten und theilt vorläufig mit: 1. Dass die von Schützenberger gegebene Formel SO_2NaH (oder SO_2Na_2) noch nicht nachgewiesen ist. 2. Dass der Schwefel in der hydroschwefligen Säure wirklich in der durch die Formel $SO_2H_2 (= SO + H_2O)$ ausgedrückten Oxydationsstufe (mithin in derselben, wie in der unterschwefligen Säure und der Pentathionsäure) enthalten ist.

Bezüglich der Anwendungen, die der Vf. zur Ausführung der in der Ueberschrift genannten maassanalytischen Bestimmung macht, sei auf das Original verwiesen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2277—83. 10. Jan. [7. Dec. 1880.] Heidelberg.)

P. Hautefeuille u. **J. Chappuis,** *Einige Thatsachen zur Geschichte der Nitrification.* *Schönbein hat* zahlreiche Reactionen publicirt, welche sich auf die langsame Verbrennung

beziehen, und welche ihn überzeugt haben, dass die bei niedriger Temperatur erfolgenden Oxydationen eine bedeutende Rolle bei der Nitrification spielen; die von ihm angegebenen Reactionen sind sehr complex, und man weiss, dass die Interpretationen, welche später davon gegeben wurden, nicht alle Unklarheiten beseitigt haben, denn die intermediären Vorgänge, welche alle beobachteten Thatsachen erklären sollen, sind erst neuerlich von BERTHELOT entdeckt worden. SCHÖNBEIN hatte in positiver Weise der Verbindung des Ozons mit dem Stickstoffe die Bildung der Nitrate zugeschrieben. BERTH. hat gezeigt, dass diese Erklärung unannehmbar ist, weil diese beiden Körper sich nicht direct verbinden können. Die Nitrification, durch directe Bildung von Untersalpetersäure verlangt andererseits sehr bedeutende elektrische Spannungen, welche nur bei Gewittern vorkommen können.

Die Verff. haben constatirt, dass elektrische Effluvien, welche stark genug sind, um Ozon in kurzer Zeit zu bilden, aber doch nicht die Spannungen erreichen, die zur Bildung von Untersalpetersäure in einem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff nöthig sind, innerhalb eines solchen Gemenges eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffes zur Entstehung bringen, welche sehr unbeständig ist, aber deren Gegenwart man mit Hülfe des Spektroskopes nachweisen kann. Es erschien nun interessant zu untersuchen, welche Veränderung in der Bildung dieses Körpers eintritt, wenn man die elektrische Spannung von der Spannung, bei welcher er sich zu bilden aufhört, die Entstehung von Untersalpetersäure aber beginnt, abnehmen lässt bis zu den schwächsten Spannungen, welche überhaupt noch Sauerstoff in Ozon verwandeln können. Man weiss aus den Versuchen von BERTH., dass die Bildung von Ozon schneller abnimmt, als die Länge des elektrischen Funkens, welcher die Intensität der Influenz regelt (Ann. Chim. Phys. [5.] **12.** 448). Man musste sich daher fragen, ob es mit sehr schwachen Spannungen noch möglich sein würde, durch das Spektroskop die Gegenwart von Ozon in einem Sauerstoff-Stickstoffgemenge nachzuweisen. Die Vff. haben in einem Effluviumapparate, dessen concentrische Röhren 2 mm von einander abstanden, ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff der elektrischen Entladung einer RUHMKORFF'schen Spirale von 0,06 m Länge ausgesetzt, welche einen Funken von höchstens 4 mm gab. Das hierdurch gebildete Ozon ist so verdünnt, dass die Absorptionsbanden in einer Gasschicht von 2 m Länge nicht mehr sichtbar sind. Gleichwohl kann man die intensivste der Banden in dem Spektrum der betreffenden Sauerstoffverbindung bemerken. Dieses Resultat wurde durch einen Kunstgriff controlirt, welcher darin besteht, den Gasstrom mit einer Alkohollampe zu erhitzen. Die Banden der Untersalpetersäure, welche durch die Zersetzung jenes Körpers entsteht, werden hierdurch sichtbar; sie können im Grün und im Blau wahrgenommen werden, lassen also keinen Zweifel über die Bildung einer Sauerstoff-Stickstoffverbindung bestehen, welche trotz der geringen elektrischen Spannung stattgefunden haben muss. Die Ursachen, welche eine sehr grosse Verlangsamung der Ozonbildung bewirken, unterdrücken also nicht in absoluter Weise die Bildung des neuen Körpers.

Es wurde nun die Spannung progressiv verstärkt und dadurch constatirt, dass die Menge der Sauerstoffverbindung ziemlich regelmässig wächst. Der kleine Inductionsapparat wurde schliesslich durch einen der stärksten ersetzt und die Versuche mussten zuletzt unterbrochen werden aus Furcht, den Apparat zu zerbrechen, da die Maschine einen Funken von 70 mm Länge gab; gleichwohl konnte die Bildung von Untersalpetersäure nicht bewirkt werden. Die Vff. haben dies Resultat vorausgesehen, nachdem BERTHELOT bewiesen hat, dass die Bildung der Untersalpetersäure die allerstärksten Spannungen, welche man überhaupt mit einem RUHMKORFF'schen Apparate hervorbringen kann, nöthig macht.

Die Bildung der *Uebersalpetersäure* scheint also einem ähnlichen Gange zu folgen, wie die des Ozons. Die Analogie erscheint vollständig, wenn man annimmt, dass die Untersalpetersäure, welche von einer gewissen Spannung an beobachtet wird, das Product einer secundären Reaction ist: Der Funken bildet weniger Ozon, als das Effluvium, weil er die Gase auf eine Temperatur bringt, bei welcher das Ozon theilweise zerstört wird; ein sehr starkes Effluvium oder ein elektrischer Funke bildet zwar Uebersalpetersäure, aber bringt dieselbe sogleich auf eine Temperatur, bei welcher sie rasch in Untersalpetersäure zerfällt.

Die Vff. haben versucht, diese Annahme zu verificiren, um die Rolle aufzuklären, welche die Wärme bei der Bildung der Untersalpetersäure spielt. Es war zu diesem Zwecke nöthig, die Bedingungen genau kennen zu lernen, unter welchen die neue Säure einzig durch den Einfluss der Wärme zersetzt wird. Sie haben constatirt, dass die Uebersalpetersäure sich bei jeder Temperatur zersetzt, aber dass bei 130° die Zersetzung in einigen Momenten vollendet ist; die Producte dieser Zersetzung sind unter diesen Bedingungen Untersalpetersäure und Sauerstoff. Die gleichzeitige Bildung von Ozon und Uebersalpetersäure *durch das Effluvium gestattet* einerseits die Annahme, dass das Gasgemenge

durch den Durchgang der Elektricität nicht bis zu dieser Temperatur erhitzt worden ist; andererseits lässt aber auch wieder die Bildung der Untersalpetersäure die Annahme zu, dass jene Temperatur überschritten wurde; welches das richtige ist, kann nach den zahlreichen Versuchen, die die Vff. ausgeführt haben, um den Effluvien, welche Uebersalpetersäure liefern, durch künstliche Erwärmung die Eigenschaft der Untersalpetersäure-Bildung zu geben, nicht zweifelhaft sein. Folgende zwei werden besonders erwähnt: Die elektrische Spannung wurde durch einen Funken von 30 mm erzeugt, und man musste den ganzen Apparat auf 80° erwärmen, um nach der Production der Uebersalpetersäure die der Untersalpetersäure zu bewirken; bei einem anderen Versuche entsprach die Spannung einem Funken von 70 mm Länge und es genügte eine Temperaturerhöhung von 65° zur vollständigen Zersetzung. Man kann daher innerhalb der Spannungsgrenzen, bei denen die Vff. gearbeitet haben, je nach der Temperatur, Uebersalpetersäure oder Untersalpetersäure erhalten.

Die Consequenz aller dieser Thatsachen ist, dass durch sehr geringe Spannungen schliesslich Salpetersäure gebildet werden kann, welche das letzte Zersetzungsproduct der Uebersalpetersäure ist. Um aber annehmen zu können, dass diese Effluvien, wenn sie sich in der Atmosphäre bilden, die Nitrification bewirken, muss man nachweisen, dass der Wasserdampf sich der Bildung der Uebersalpetersäure nicht widersetzt. Die Vff. haben nun constatirt, dass die charakteristischen Banden dieses Körpers nicht mehr auftreten in einem Ozon, welches aus nicht völlig getrockneter Luft bereitet ist. In diesem Falle aber beobachtet man, nachdem man bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Liter Luft durch den Apparat geleitet hat, an der Wand des ringförmigen Innerraumes einen schwachen sauren Niederschlag, welcher an feuchter Luft stark raucht. Also bildet sich auch in diesem Falle eine Säure, welche eine sehr wahrnehmbare Dampfspannung besitzt. Operirt man unter verschiedenen Bedingungen mit völlig von Feuchtigkeit gesättigter Luft, oder geradezu mit Wasserdampf, indem man den Effluviumapparat auf 100° erhitzt, so kann man beträchtliche Mengen Salpetersäure bilden. Mit 3 l Luft, die zugleich mit dem Wasserdampfe durch den Apparat geleitet wurden, konnte man 0,054 g Salpetersäure darstellen. Die Bildung der Salpetersäure ist also unter allen diesen verschiedenen Bedingungen möglich; gleichwohl wird man, um hiervon eine Anwendung auf die Ackererde ziehen zu können, noch genauere Angaben haben müssen über die elektrischen Spannungen, welche in den Gegenden der Erdoberfläche existiren, wo eine besonders intensive Bildung von Nitraten stattfindet. (C. r. **92.** 134—37. [17.*] Jan.)

4. Organische Chemie.

Th. Weyl und **X. Zeitler,** Ueber den *Sauerstoffgehalt natürlicher Wässer, verglichen mit ihrem Gehalte an organischer Substanz.* Die Vff. gehen von der Vermuthung aus, dass der Sauerstoffgehalt eines Wassers mit dem Gehalte an organischer Substanz in einem bestimmten Verhältnisse stehen müsse, indem sich annehmen liesse, dass mit steigendem Gehalte an organischer Substanz der Sauerstoffgehalt abnehmen müsse. Von sieben Bestimmungen widersprachen zwei dieser Annahme. Uebrigens geht aus diesen Versuchen hervor, dass der Gehalt an gasförmigem Sauerstoffe kein Maass für die Güte eines Wassers abgiebt. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 10—12. 15. Jan. [3. Aug. 1880.] Erlangen.)

B. Sorokin, Ueber die *Structur des Diallyls.* Ausführliche Mittheilung über früher (**79.** 99 und 786) veröffentlichte Versuche, welche zu folgenden Resultaten führen: Bernsteinsäure ist ein Product der directen Oxydation des Diallyls, welches sich an Stelle der doppelten Bindung spaltet. Essigsäure ist ein Product der Oxydation des aus dem Diallyl entstehenden Hydrates. Bei der Bildung des Diallyls erleidet das Allylradikal keine Umsetzung; die Structurformel desselben muss durch $CH_2{=}CHCH_2CH{=}CH_2$ ausgedrückt werden. (Journ. prakt. Chem. **23.** 1—22. 6. Dec. 1880. Kasan.)

O. Hehner, Ueber *Alkoholtabellen.* Der Vf. hat auf Grund der Versuche von Fownes Tabellen berechnet, welche den Alkoholgehalt für die verschiedenen specifischen Gewichte bei 15,5° direct angeben. Die spec. Gew. schreiten nach Einheiten der vierten Decimalstelle fort. Der Alkoholgehalt ist in Gewichts- als auch Volumprocenten daneben gestellt. (Analyste 1880. 43 und 59; Pol. J. **239.** 36—41. Anf. Jan.)

W. Lebedinsky, Ueber *Allyldiisopropylcarbinol* und die aus demselben sich bildende *β-Diisopropyläthylenmilchsäure.* Durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf einige Ketone sind bis jetzt vier Repräsentanten der tertiären Alkohole der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ synthetisch dargestellt worden, nämlich:

Allyldimethyl-, Allyldiäthyl-, Allylmethylpropyl- und Allyldipropylcarbinol. (Vergl. u. a. **79.** 368.) In der Absicht, den mit dem Allyldipropylcarbinol isomeren *Alkohol kennen zu lernen,* und die oben erwähnte synthetische Reaction auch für die Ketone mit secundären Radicalen zu benutzen, unternahm Vf. auf den Vorschlag von A. Saytzeff die Darstellung und Untersuchung des Allyldiisopropylcarbinols, indem er Di-

isopropylketon (aus isobuttersaurem Kalk durch trockne Destillation) auf Jodallyl und Wasser einwirken liess. Das dadurch erhaltene Carbinol erschien als eine farblose Flüssigkeit, welche dem Allyldipropylcarbinol ähnlich und etwas nach Terpentinöl riecht, zwischen 169—71° siedet, mit Aether und Alkohol mischbar, in Wasser jedoch unlöslich und leichter als dieses ist. Mit Brom giebt es die Formel $C_{10}H_{20}Br_2O$, und durch Oxydation mittels übermangansaurem Kali neben Isobutyron und Isobuttersäure noch eine andere Säure von der Zusammensetzung:

$$[(CH_3)_2CH]_2 : COH{\cdot}CH_2{\cdot}COOH,$$

welche der Vf. *β-Diisopropyläthylenmilchsäure* nennt. Sie erscheint als Syrup, welcher nach drei Wochen langem Stehen im Exsiccator keine Spur einer Krystallisation zeigt. Es wurden von ihr das Ca-, Ba-, Cu-, Zn-, Ag-, Cd-, Mn-, Co- und Li-Salz dargestellt, welche alle nicht gut krystallisirten und sich aus ihren concentrirten Lösungen als Krusten abschieden. (J. prakt. Chem. **23.** 22—25. 6. Dec. 1880. Kasan.)

Th. Morawski, Ueber *Bleiglyceride* und die *quantitative Bestimmung des Glycerins.* Ausser dem früher (**80.** 523) beschriebenen Monoplumboglycerid, $C_3H_6PbO_3$, hat der Vf. noch andere Verbindungen dieser Art dargestellt: Sesquiplumboglycerid, $(C_3H_5O_3)_2Pb_3$, Pentaplumbotetraglycerid, $(C_3H_6PbO_3) + PbO$ oder $(C_3H_5O_3)_2Pb_3 + 2C_3H_6PbO_3 + H_2O$, und ein Plumbonitratoglycerid, welchem er die Formel

$$2C_3H_5\left\langle\begin{matrix}OPbNO_3\\O_2Pb\end{matrix}\right. + Pb\left\langle\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}\right.$$

giebt. Der Vf. theilt ferner Versuche mit, aus welchen sich ergiebt, dass bei der Erhärtung des Glycerinkittes, übereinstimmend mit der früheren Angabe (a. a. O.), keine anderen Glyceride, als das Monoplumboglycerid auftreten, und knüpft hieran die Hoffnung, dass dieser Process die Grundlage zu einer quantitativen Bestimmung des Glycerins werden könne. (J. pr. Chem. [N. F.] **22.** 401—18. Nov. 1880. Brünn.)

A. Tscherbakoff, Ueber die *Einwirkung von normalem Zinkpropyl auf normales Butyrylchlorid.* Wenn man beide unter gewöhnlichen Temperaturverhältnissen und bei 100° auf einander einwirken lässt, so entsteht eine amorphe Masse, welche, durch Wasser zersetzt, hauptsächlich Dipropylcarbinol liefert. Die Richtung der Reaction zwischen dem Säurechloranhydrid und Zinkalkyl ist von der gewöhnlichen blos in der letzten Phase verschieden, da bei der Zersetzung des Reactionsgemisches, sofort nach dem Hinzusetzen des Chloranhydrides zu Zinkpropyl, Dipropylketon erhalten wird. Es steht zu erwarten, dass Zinkalkyle von höherem Moleculargewichte als Zinkpropyl anders reagiren werden, als dies auf Grund Butlerow's u. a. Arbeiten vorausgesetzt werden konnte. Zur Lösung dieser Frage sind schon Versuche im Gange. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2405. 10. Jan. Russ. Naturforsch.-Vers. 1880.)

C. F. Mabery, Ueber *Dijodbromakrylsäure,* $C_3J_2BrHO_2$. Dieselbe wurde durch Einwirkung von Jod auf Brompropiolsäure erhalten; sie krystallisirt in weissen sechsseitigen Tafeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser, löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, schmilzt bei 160°. Ihr Ag-, K-, Ca- und Bariumsalz wurden dargestellt und analysirt. Durch rauchende Salzsäure geht sie in Chlorbromakrylsäure, $C_3ClBrH_2O_2$, über, welche flache, bei 70° schmelzende Prismen bildet. (Amer. Chem. J. **2.** 276. Oct. 1880; Amer. Ass. of the Adv. of Sc. Boston.)

E. Bandrowski, Ueber das *Kaliumpropargylat.* Das saure Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure (**80.** 52) zersetzt sich beim Erwärmen im Wasserbade nach der Gleichung

$$C_4KHO_4 = CO_2 + C_3KHO_2$$

in *Kohlensäure* und *propargylsaures Kalium*, welches mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, $C_3KHO_2 + H_2O$. Es bildet weisse, durchsichtige, glänzende, prismatische Säulen, leicht löslich in Wasser. Neben diesem Salze konnten aber auch aus der Mutterlauge noch andere Krystalle gewonnen werden, was darauf hindeutet, dass die Zersetzung vielleicht auch noch nach einer anderen Richtung verläuft. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2340—42. 10. Jan. [17. Dec. 1880.] Krakau.)

V. Markownikoff und **G. Krestownikoff,** Ueber die *Tetrilendicarbonsäure (Homoitakonsäure).* Bei der Einwirkung von Alkalien auf Monohaloidsubstitute einbasischer Säuren findet Austausch der Haloide gegen Sauerstoff statt, wobei, je nachdem mit wässerigen oder aber mit alkoholischen Lösungen (o-Alkoholaten) operirt wird, Oxysäuren der Glykolreihe oder deren Aethersäuren entstehen. Vff. versuchten, diese Reaction unter Umständen vor sich gehen zu lassen, bei denen die Haloidsäure nur ihren Haloidwasserstoff verlieren und die dadurch entstehende ungesättigte Säure mit einem zweiten Molekül des Haloidsubstitutes in Reaction tretend, ein Polymer der ungesättigten einbasischen Säure, d. h. eine ungesättigte zweibasische Säure liefern würde, z. B.:

$$2C_2H_4ClCO_2H - 2HCl = 2C_2H_3CO_2H = C_4H_6(CO_2H)_2.$$

Monochlorpropions. Akrylsäure.

Vff. gingen vom Chlorpropionsäureäthyläther (Siedep. 143—145°) mit trocknem Na-Alkoholat aus. Beim Erwärmen auf 70—80° wurde nebst abdestillirtem Alkohol und Chlorpropionsäureäther ein fester Retortenrückstand erhalten, der beim Zersetzen mit verdünnter H_2SO_4 eine ätherische Flüssigkeitsschichte lieferte, bestehend aus Alkohol, Aethylmilchsäureäther (Siedep. ca. 156°), Chlorpropionsäureäther und dem bei 227—228° (uncorr.) siedenden Aether einer neuen Säure. Die Säure selbst wird aus dem Aether besser mittels Salzsäure als durch Verseifung mit Alkalien abgeschieden und stellt im reinen Zustande schöne rhombische Prismen dar, in heissem Wasser viel leichter als in kaltem löslich, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, bei 170—171° schmelzend und bei etwas höherer Temperatur in dünnen Nadeln sublimirend. Die neue Säure ist krystallwasserfrei, wird beim Abdampfen mit HNO_3 nicht im mindesten verändert und kommt in ihrer elementaren Zusammensetzung den Formeln $C_6H_8O_4$ und $C_6H_{10}O_4$ nahe. Die daraus dargestellten Salze krystallisiren sehr schwierig. Das Na-Salz wurde nur als syrupartige Flüssigkeit erhalten; das Ca- und Zn-Salz als glasige, das Mg-Salz als weisse radial krystallinische Masse; das Pb-Salz in in Wasser schwer löslichen Prismen, das Ag-Salz endlich als weisse amorphe, in Wasser unlösliche Masse.

Der *Aethyläther*, $(C_6H_6O_4(C_2H_5)_2)$, der neuen Säure ist eine dickliche farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche, etwas an Bernsteinsäureäther erinnernd. Siedepunkt gegen 230°.

Der *Methyläther*, $(C_6H_6O_4(CH_3)_2)$, siedet gegen 220°, ist sonst dem vorigen ähnlich.

Beim Waschen des rohen Aethers mit Sodalösung geht ein Theil desselben in diese Lösung über. Dieser Theil besteht, wie sich zeigte, aus Aethylmilchsäure und Homoitakonsäureäther. Es entsteht also bei der Einwirkung von trocknem Alkoholat auf Chlorpropionsäureäther: Alkohol, Aethylmilchsäureäther, Aethylmilchsäure und Homoitakonsäureäther. Die Bildung des Aethylmilchsäureäthers stimmt ganz damit überein, was über die Wirkungsweise der Alkoholate bekannt ist; die Aethylmilchsäure aber tritt augenscheinlich auf als Product der Verseifung eines Theiles des Aethylmilchsäureäthers, wobei freilich auch Aether auftreten sollte:

$$C_3H_4(OC_2H_5)OC_2H_5 + C_2H_5ONa = C_3H_4(OC_2H_5)ONa + (C_2H_5)_2O.$$

Letzterer Aether wurde aber nicht beobachtet, sondern statt dessen Alkohol. Um sich zu überzeugen, dass der Alkoholrest des Alkoholates sowohl, als der Aether an der Synthese der neuen Säure direct nicht participiren, erschien es den Vff. wichtig, sich zu überzeugen, dass der bei der Reaction entstehende Alkohol nicht blos als Verseifungsproduct des Aethers, sondern auch als Spaltungsproduct des Alkoholates auftritt. Es wurde daher die ganze Operation statt mit dem Aethyläther mit dem Methyläther der Chlorpropionsäure wiederholt und dabei Aethylalkohol, Methylalkohol und der Aethyläther der Methylmilchsäure erhalten. Das Auftreten von Methylalkohol unter den Producten beweist die Abstammung des Aethylalkohols aus dem Alkoholate.

Bei Behandlung von Chlorpropionsäuremethyläther (Siedep. 130—31) mit Methylat wurde der Methyläther der Methylmilchsäure (Siedep. 135—38°) und der Methyläther der neuen Säure (Siedep. 215—20°) erhalten. Die aus letzterem durch Salzsäure abgeschiedene Säure zeigte gereinigt den Schmelzp. 169°.

Die beschriebene Säure ist ihrer Formel nach ein Homologes der Itakonsäure und deren Isomeren, und wurde daher in der vorliegenden Mittheilung als Homoitakonsäure bezeichnet. Es ist gegenwärtig eine Hydromuconsäure von gleicher Formel und dem Schmelzp. 195° bekannt, die mit Na-Amalgam (Limpricht) leicht zu Adipinsäure reducirt wird; auch Wislicenus' im freien Zustande unbekannte Diakrylsäure entspricht der gleichen Formel. Beckurt und Otto ferner erhielten aus α-Dichlorpropionsäure mit molecularem Silber eine Säure $C_6H_8O_4$, die sie für identisch und isomer mit der Hydromuconsäure halten. Auch Krestownikoff's Parakrylsäure, wie auch Hartmuth's Dimethylbernsteinsäure entspricht der gleichen Formel; der Siedep. der letzteren (165—67°) liegt sogar dem der neuen Säure sehr nahe, alle übrigen Eigenschaften aber sind gänzlich verschieden. Die neue Säure vermag keine directe Verbindung einzugehen; sie liefert beim Destilliren auch kein Anhydrid. Ihre Structur muss daher als von der Structur der Säuren der Fumarreihe verschieden angenommen werden; ihre Bildung lässt sich in folgender Weise erklären:

```
   CH3 CH Cl COOH             CH2CH COOH
COOH CH ClCH3      − 2HCl =    |    |
                            COOH CH  CH2
```

und sie muss alsdann als *symmetrische Tetrylendicarbonsäure* bezeichnet werden. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 447—61. Nov. [20. Oct.] 1880. Moskau.)

L. Claisen und **E. Moritz,** Ueber *Propionylameisensäure*. (Journ. Chem. Soc. **37.** 691—96; Med. C.-Bl. 40. 1881.)

A. Eltekoff, Ueber *Atomumlagerungen*. Der Vf. hat nachgewiesen, dass beim Erhitzen des Isobutyljodürs mit Bleioxyd ausser Isobutylen noch das symmetrische Dimethyläthylen (Pseudobutylen) entsteht, welcher Umstand die Beobachtung Konowaloff's bestätigt. Die Hauptschlussfolgerung, zu welcher der Vf. gelangt ist, kann in folgender Weise formulirt werden: Die Isomerisation eines der Acetylenreihe angehörigen Kohlenwasserstoffes geht nicht ausschliesslich nach der Richtung der Methylgruppenansammlung im Molekül, wie dies allgemein angenommen wird, sondern auch nach der Richtung der grösseren Symmetrirung des unter den obwaltenden Bedingungen sich bildenden substituirten Aethylens. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2404. 10. Jan.; Russ. Naturf.-Vers. 1880.)

C. Böttinger, Ueber *α-Oxyuvitinsäuredimethyläther*. Derselbe kann durch Auflösen von α-Oxyuvitinsäure in Methylalkohol, Zutröpfeln von conc. Schwefelsäure und längeres Erwärmen des wieder flüssig gewordenen Gemisches auf 50° gewonnen werden: lange Nadeln oder glänzende Blättchen, Schmelzp. 129—130° (nach Jacobsen 128°). (Ber. Chem. Ges. **13.** 2345. 10. Jan. [17. Dec. 1880.] München.)

Georg W. A. Kahlbaum, Ueber *polymere Akrylsäuremethylester*. Nach Tollens bereiteter Akrylsäuremethylester, welcher Anfangs eine leicht bewegliche, bei 85° siedende Flüssigkeit bildete, war nach längerer Zeit in eine gallertartige Masse übergegangen, ohne seine Durchsichtigkeit einzubüssen; auch hatte er den scharfen Geruch des Esters verloren. Die Analyse ergab die unveränderte Zusammensetzung des letzteren. Beim Destilliren gab er ein farbloses neutrales Oel von der gleichen Zusammensetzung, aber wiederum anderen physikalischen Eigenschaften. Der Vf. hat die physikalischen Eigenschaften (spec. Gewicht, Brechungsindex) bestimmt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2348—51. 10. Jan. [21. Dec. 1880.] Basel.)

N. Ljubavin, *Einwirkung von Cyanammonium auf Aldehyde*. Von der Voraussetzung ausgehend, dass bei der bekannten Synthese der Glycine aus Aldehydammoniak nach Strecker's Methode der Bildung des Nitriles der Amidosäure Cyanammoniumbildung aus Aldehydammoniak mit Blausäure vorausgeht, versuchte Vf. die Darstellung der Glycine durch Behandlung von Aldehyden mit Cyanammonium und Zersetzen der so anstehenden Nitrile mit starken Säuren. Auf diese Weise wurde aus Essigsäurealdehyd Alanin, aus Varelat Leucin erhalten. Das Verhalten von Cyanammonium zu Glyoxal und anderen Aldehyden wird noch studirt. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 410. Nov. 1880.)

J. Gustav Schmidt, Ueber die *Einwirkung von Aldehyd auf Furfurol*. Hierdurch wurde ein der Benzoësäure isomerer Körper, $C_7H_6O_2$, erhalten, welcher bei 51° schmilzt und erst bei 24° wieder erstarrt, mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, sich in Alkohol und Aether leicht löst, in kaltem Wasser schwer, dagegen in heissem leicht löslich ist und über 200° unter theilweiser Zersetzung siedet. Er trägt den Charakter eines Aldehydes, reducirt Silberoxyd beim Kochen und giebt die für die Aldehyde so sehr charakteristische Reaction, eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung in der Kälte prächtig rothviolet zu färben, wenn man ihn eine Zeit lang damit schüttelt. Mit Silberoxyd digerirt, geht er in Furfurakrylsäure (Baeyer, **77.** 294) über, ist demnach als der Aldehyd dieser Säure zu betrachten, weshalb ihn der Vf. den Namen Furfurakroleïn giebt. Seine Bildung entspricht der Synthese des Crotonaldehydes aus Aldehyd

$$C_4H_3O—COH + CH_3COH = H_2O + C_4H_3O—CH = CH—COH.$$

(Ber. Chem. Ges. **13.** 2342—45. 10. Jan. [Dec. 1880.] Zürich.)

E. Frankland und **C. C. Graham,** Ueber die *Einwirkung von Zinkäthyl auf Cyan*. (Journ. Chem. Soc. **37.** 740—42; C.-Bl. 1881. 40.)

O. Gürke, Ueber *Aethylhydroxylamin und die Bestimmung der Dampfdichte einiger Hydroxylaminderivate*. Das Chlorhydrat des Aethylhydroxylamins wurde erhalten, indem man wasserhaltigen Aether mit Salzsäure sättigte und dann mit diesem den Aethylbenzhydroxamsäureester erhitzte. Daraus wurden dann das saure Sulfat, das saure Oxalat, das Nitrat und die freie Base dargestellt. (Lieb. Ann. **205.** 273—78. 29. Nov. 1880. Königsberg.)

A. Krakau, Zur Kenntniss des *Chinolins und einiger anderen Alkaloïde*. Der Vf. theilt Versuche von Wischnegradsky mit und hebt die Beziehungen zu den Arbeiten von Claus und Himmelmann u. A. hervor. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2310—19. 10. Jan. [20. Nov. 1880.] St. Petersburg.)

J. Habermann und **M. Hönig,** Ueber die *Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf einige Zuckerarten*. Seit längerer Zeit sind die Vff. damit beschäftigt, die Einwirkung von Kupferoxydhydrat auf die wässerigen Lösungen einiger Zuckerarten mit und ohne

Anwendung von Aetzbaryt zu studiren. Obwohl die Arbeit noch nicht völlig zum Abschlusse gelangt ist, so sehen sie sich gleichwohl — insbesondere durch eine Mittheilung von KILIANI: „Ueber die Oxydation der Lactose und der Lactonsäure durch Silberoxyd" bestimmt, die bis heute erzielten Resultate in Kürze mitzutheilen.

Diese Resultate sind nach oft wiederholten Experimenten die folgenden: 1. Reines Kupferoxydhydrat wird durch Kochen mit den wässerigen Lösungen von Lävulose, Dextrose, Invertzucker und Rohrzucker zu Kupferoxydul reducirt. — 2. Die Reduction beginnt bei Lävulose, Dextrose und Invertzucker fast sofort nach beginnendem Sieden der Flüssigkeit und verläuft bei Lävulose und Invertzucker sehr rasch, bei Dextrose hingegen ziemlich langsam. Beim Rohrzucker beginnt sie erst nach mehrstündigem Kochen der Flüssigkeit, d. i. wahrscheinlich, nachdem der Rohrzucker invertirt wurde. — 3. Als Oxydationsproducte wurden bisher bei all' den genannten Zuckerarten beobachtet: Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure und ein amorpher Rest, welcher neben noch unzersetztem Zucker eine oder auch vielleicht mehrere Säuren enthält, deren Kalk und Barytsalze aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt werden können, und welche mit Bleiessig einen reichlichen Niederschlag geben. Die Natur dieser Säuren konnte bisher nicht vollständig festgestellt werden. — 4. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Kupferoxydhydrat und Barythydrat bilden sich aus den genannten Zuckerarten allem Anscheine nach ausschliesslich nur die oben angegebenen Säuren, doch verläuft der Process, namentlich bei Dextrose, viel schneller als bei den rein wässerigen Lösungen. — 5. Auch auf den Milchzucker wirkt reines Kupferoxydhydrat unter den angegebenen Verhältnissen ein. Die hierbei resultirenden Zersetzungsproducte haben die Vff. indess vorläufig nicht weiter untersucht, gedenken aber später darauf zurückzukommen, sowie sie diese Arbeit auch auf andere Zuckerarten auszudehnen beabsichtigen. (Wien. Anz. 1881. 18—19. [20.*] Jan. Brünn.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Beletzky, Ueber die *Zersetzung des Phosphorites durch Torf in Gegenwart verschiedener Salze.* Von den früheren, diesen Gegenstand berührenden Untersuchungen verdienen eine besondere Aufmerksamkeit die Experimente EICHHORN's betreffs der Zersetzung unlöslicher Phosphate durch Torf in Gegenwart verschiedener Salze. Mit den Phosphoriten hat EICHHORN nur wenige Versuche ausgeführt, weshalb der Zersetzung des Phosphorites die vorzüglichste Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Die Untersuchungsmethode war in ihren Hauptzügen derjenigen EICHHORN's ähnlich mit der Ausnahme, dass die in Lösung übergegangene Phosphorsäure stets mittels molybdänsauren Ammoniaks bestimmt wurde. Die aus den Experimenten gezogenen Folgerungen unterscheiden sich in mancher Hinsicht von denjenigen EICHHORN's. Als Mittel aus vielen Versuchen wurde gefunden: 1. 10 g Torf (7,8 p. c. organischer Substanz) haben 2 g Phosphorit (15,4 p. c. P_2O_5) in Gegenwart von 100 g Wasser in fünf Tagen so weit zersetzt, dass 0,0408 P_2O_5, d. h. 13,2 p. c. der gesammten Phosphorsäure in Lösung übergingen. 2. Die Gegenwart von NaCl, Na_2SO_4, KCl, K_2SO_4, $CaSO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ hat unter sonst gleichen Bedingungen auf die Zersetzung des Phosphorites keinen bemerkbaren Einfluss ausgeübt, während 3. bei der Anwesenheit von Ammoniumcarbonat (1,5 g) mehr Phosphorit zersetzt wurde, es waren nämlich 0,0436 g Phosphorsäure in Lösung übergegangen. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2404—5. 10. Jan. Russ. Naturf.-Vers. 1880.)

C. Himly, *Analysen der Kaiserquelle und der Schwefelquelle in Oldesloe.* Die Temperatur der Kaiserquelle betrug 10,5°, die der Schwefelquelle 9,5° bei 11° Lufttemperatur. In 10 l sind enthalten:

Kaiserquelle.		Schwefelquelle.	
Chlornatrium	22,1854 g	Chlornatrium	12,0453 g
Schwefelsaurer Kalk	0,6562 „	Schwefelsaurer Kalk	0,3133 „
Kohlensaurer Kalk	0,1801 „	Kohlensaurer Kalk	0,2150 „
Kohlensaure Magnesia	0,0154 „	Kohlensaure Magnesia	0,1234 „
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0022 „	Kohlensaures Eisenoxydul	0,0032 „
Chlormagnesium	0,2482 „	Chlormagnesium	0,2737 „
Organische, nicht organisirte Stoffe	0,0333 „	Organische, nicht organisirte Stoffe	0,0334 „
Summa	23,3208 g	Summa	13,0073 g
Gesammte Kohlensäure	0,18875 g	Gesammte Kohlensäure	0,36885 g
Gebundene Kohlensäure	0,08814 „	Gebundene Kohlensäure	0,16045 „
Freie u. halb gebund. Kohlens.	0,10061 g	Freie u. halb gebund. Kohlens.	0,20840 g
= 51,03 ccm bei 0°C. und 760 mm		= 105,6 ccm bei 0°C. und 760 mm.	
		Schwefelwasserstoff 0,02533 g = 16,64 ccm bei 0°C. und 760 mm.	

(*Rep.* Anal. Chem. **1.** 17 und 18. 15. Jan. Kiel.)

8. Technische Chemie.

Francesco Selmi, *Chemische Toxikologie des Arseniks.* Der Vf. theilt seine, seit Jahren gesammelten Erfahrungen über die Aufsuchung des Arseniks in forensischen Fällen mit, worüber bereits früher einiges veröffentlicht worden ist.

Zum Zwecke der Reinigung des Zinkes von Arsenik, welche gemeiniglich durch Schmelzen des Metalles mit Salpeter unter verhältnissmässigem Verluste an Material ausgeführt wird, verfährt er in ökonomischer Weise folgendermassen: Mit Hülfe eines eisernen Geräthes wird ein Stück Salmiak in das geschmolzene, in einem Tigel befindliche Zink getaucht, auf dem Boden des Tigels festgehalten, bis es unter lebhaftem Aufbrausen des Metalles verdampft ist, und diese Operation einmal wiederholt. Dadurch wird das vorhandene Arsen in Trichlorid umgewandelt und als solches verflüchtigt.

Zur *Reinigung der Schwefelsäure* hat sich ihm keine der bekannten Methoden ausreichend erwiesen, mit Ausnahme der im vorigen Jahre (**80.** 210) bereits mitgetheilten. Hierzu ist freilich zu bemerken, dass Vf. seine neue Methode vornehmlich mit der zumeist ausgeführten Destillation nach Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure vergleicht, ein Process, welcher allerdings weitaus die grösste Menge des Arsens zurückzuhalten im Stande ist, ein vollständig arsenfreies Product jedoch nicht liefert. Mit der Ausfällung des Arsens durch Schwefelwasserstoff als Trisulfid, eine Operation, welche selbst im grossen Maassstabe, z. B. in den Freiberger Hütten, ausgeführt wird, scheint die neue Methode nicht verglichen worden zu sein.

Die *Zerstörung der organischen Substanz* erreicht er immer noch am besten dadurch, dass er sie in einer Retorte mit Schwefelsäure zum Brei anrührt, durch diesen bei einer Temperatur von 130° einen Strom von Salzsäuregas leitet, welcher zunächst in eine auf 130° erwärmte Vorlage, darauf in Wasser eintritt, an welches er alles in dem Untersuchungsobject enthaltene Arsen als Chlorarsen überführt. Nach der Verdünnung der so erhaltenen arsenhaltigen Salzsäure kann das vorhandene Arsen sogleich als reines Schwefelarsen gefällt werden. Diese Methode bewährt sich besonders bei frischen Leichentheilen, während sie bei solchen, welche der Verwesung bereits unterlagen, minder empfehlenswerth ist, weil sich in diesem Falle viel störende schweflige Säure entwickelt.

An dem *Apparat von Marsh* bewährt sich ihm auch ferner seine demselben gegebene Verbesserung, welche darin besteht, dass er das horizontale Rohr von böhmischem Glase an zwei, 25 cm von einander entfernten Stellen auszieht, die dazwischen liegende Rohrstrecke mit Schaumgold umgiebt und mit einer geeigneten Lampe der ganzen Länge nach erhitzt, während die dem Entwicklungsgefäss abgekehrte Einschnürung mit Wasser gekühlt wird. Auf diese Weise vermag er noch $^1/_{400}$ mg Arsen als deutlichen Arsenring nachzuweisen. Wenn die so erhaltenen Arsenringe sehr klein sind, so vermag er ihr Gewicht doch noch annähernd zu bestimmen, indem er sie mit solchen vergleicht, die mit gewogenen Mengen Arsen, Bruchtheilen von Milligrammen, dargestellt sind. (Ueber eine zweckmässige Art, den Apparat von Marsh räumlich zu beschränken und etwaige geringe Verunreinigungen der Reagentien minder gefahrvoll zu machen, vergl. Reichardt, Pharm. C.-H. **21.** 306.)

In Bezug auf die *Producte, welche im Harn von Arsenvergifteten* vorkommen, theilt er endlich noch mit, dass sich in demselben nicht nur arsenige Säure, sondern auch flüchtige arsenhaltige Basen finden. Das Arsen tritt also in ähnlicher Weise in die Producte des Stoffwechsels ein, wie Vf. dies bereits vom Phosphor nachgewiesen hat, der ebenfalls in Form flüchtiger phosphorhaltiger Alkaloïde in den Harn übergeht. (Gazz. Chim. Ital. **10.** 431—37. 1880; Pharm. C.-H. **22.** 29—30. 20. Jan. 1881.)

Ueber die Vertheilung des Arsens im thierischen Organismus nach Einverleibung von arseniger Säure,

von

E. Ludwig.

(Schluss.)

8. Einem jungen Hunde von 11000 g Körpergewicht wird eine Lösung von 2 g Arsenik eingegossen. Das Thier zeigt bald darauf die Erscheinungen der acuten Arsenikvergiftung und stirbt wenige Stunden nachher. Hr. Dr. Zillner, der die Section vornahm, theilt mir folgenden Befund mit:

Im Magen trüber, mit Schleim gemengter Inhalt in mässiger Menge; die Schleimhaut mit zahlreichen, zu Gruppen gestellten, bis hirsekorngrossen, besonders im Magengrunde gehäuften, hämorrhagischen Erosionen bedeckt. Im Dünn- und Dickdarm reichlicher, grauweiss gefärbter, reiswasserähnlicher, dünnflüssiger Inhalt; die Schleimhaut überall blass, nur in den unteren Theilen des Colon und in der S-förmigen Schlinge zerstreute Ecchymosen, sonst im Zustande trüber Schwellung.

Es wurde von diesem Thiere nur die Leber und das Gehirn quantitativ auf Arsen untersucht. Aus der Leber, welche 370 g wog, wurden 0,0515 g arsensaure Ammoniakmagnesia abgeschieden, das Gehirn (90 g) lieferte nur 0,001 g von dieser Arsenverbindung; demnach kommen auf

100 g Gehirn 0,0004 g Arsen
100 „ Leber 0,0053 „ „

und der Arsengehalt gleicher Mengen von Gehirn u. Leber verhält sich ungef. wie 1:13.

II. Untersuchung von Organen mit Arsenik vergifteter Menschen.

1. Franz F . . . . . ., 27 Jahre alt, Inquisit des k. k. Landesgerichtes in Wien, starb daselbst in der Spitalsabtheilung, nachdem er am 20. Februar 1878 unter heftigen Bauchschmerzen, Erbrechen und Diarrhöe erkrankt war. Der Krankengeschichte des wegen Klage über Schmerzen in dem rechten Schultergelenke in das Spital aufgenommenen F . . . . . . entnehme ich Folgendes:

20. Februar 1878, 10 Uhr Vormittags. Aus unbekannter Veranlassung Erbrechen einer gallig gefärbten Flüssigkeit; grosse Schmerzen im Unterleibe, Kopfschmerz, Puls 80, voll und regelmässig, kein Fieber. Nach Angabe der Wärter hat Patient seit $9\frac{1}{2}$ Uhr viermal erbrochen und einige dünnflüssige Stuhlentleerungen gehabt. Er hat sich angeblich bis zur Morgensuppe vollkommen wohl befunden, aber bald nach deren Genuss über Unwohlsein geklagt; dasselbe nahm stetig zu; um $9\frac{1}{2}$ Uhr begann das Erbrechen, daneben klagte der Kranke über grosse Schmerzen im Unterleibe, kauerte sich im Bette zusammen und stöhnte; eine Aeusserung über Lebensüberdruss oder Selbstmordgedanken hat derselbe Niemand gegenüber gethan. 2 Uhr Nachmittags: Erbrechen einer rothbraunen, schaumigen, dünnflüssigen, blutig gestriemten Substanz, Kopfschmerz, der Schmerz im Unterleibe hat etwas nachgelassen; Puls und Temperatur zeigen nichts Abnormes, Bewusstsein erhalten, Kleinmüthigkeit. Seit 10 Uhr weder Stuhl noch Erbrechen. Um 4 Uhr ass der Patient noch die Abendsuppe und begab sich, geführt vom Wärter, etwa eine Viertelstunde vor dem Tode auf den Leibstuhl, ohne jedoch etwas zu entleeren. 5 Uhr Nachmittags Agonie — Tod.

Am 21. Februar wurde die angeordnete Section von Herrn Prof. E. Hofmann vorgenommen.

Sectionsbefund: Körper mittelgross, kräftig gebaut, mit wenig entwickeltem Fettpolster. Haut blass, am Rücken mit dunkelvioletten Todtenflecken besetzt. Augen stark eingefallen, mit bläulichen Höfen umgeben, Bindehäute blass, Pupillen eng, beide gleich. Lippen schmutzig violett, weich, Hals proportionirt, Brustkorb gut entwickelt. Sämmtliche Körperhöhlen bereits kunstgerecht geöffnet und wieder zusammengenäht, Gliedmassen todtenstarr, Fingernägel bleigrau. Ueber der Mitte der Vorderfläche des linken Unterschenkels eine über handflächengrosse, flache, glänzende Narbe. Innerlich: Die Kopfhaut mässig bluthaltig, Schädeldach dünnwandig, compact, fast viereckig, die harte Hirnhaut injicirt, die inneren zart und blutreich, Gehirn teigig und mässig blutreich, Schleimhaut des Kehlkopfes und Rachens schmutzig rosenroth, sonst ohne Veränderung, Schleimhaut der Speiseröhre blass violett und trüb glänzend, beide Lungen mässig gedunsen, blutreich, überall lufthaltig, im hinteren oberen Theile des rechten Unterlappens eine über thalergrosse, dunkelblaurothe Verfärbung der Lungenoberfläche, unterhalb welcher ein fast $\frac{1}{2}$ cm breiter, dunkelblauroth gefärbter, luftleerer Saum des Lungengewebes sich findet. Das Herz von gewöhnlicher Grösse, seine Klappen zart und schliessend; an der Innenauskleidung der linken Herzkammer, namentlich an der äusseren und hinteren Wand bis kreuzergrosse Gruppen zusammenfliessender, punkt- bis linsengrosser, kaum $\frac{1}{2}$ mm dicker Ecchymosen, Herzfleisch braunroth, fest, die Innenfläche der Aorta glatt und glänzend, Leber von normaler Grösse und Consistenz, ziemlich fest und blutreich; Milz von gewöhnlicher Grösse, ihre Substanz zähe, mässig blutreich, Kapsel gespannt. Im Magen nur etwas blutig tingirten Schleimes, in welchem sich einzelne bis mohnkorngrosse harte, eckige, weisse Körnchen befinden, welche sich durch Gesicht und Gefühl unterscheiden lassen. Zerstreute punktförmige solcher Körnchen finden sich in der Schleimhaut selbst, insbesondere zwischen ihren Falten eingelagert; die Schleimhaut des Magens erscheint überall, insbesondere im Grunde gelockert, geschwellt und geröthet; ausserdem insbesondere im Grunde,

entsprechend dem Verlaufe der Falten, mit Gruppen dicht gedrängt stehender bis linsengrosser, baumförmig verästelte Figuren bildender Ecchymosen besetzt und überall mit einer starken Lage fadenziehenden Schleimes belegt. Schleimhaut des Zwölffingerdarmes im Anfangsstücke desselben geröthet, geschwellt, im weiteren Verlaufe blass schmutzig rosenroth, serös infiltrirt und insbesondere auf der Höhe der Falten schlotternd. Im Dünndarme eine grosse Menge wässerigen, massenhaft gelbliche Flocken enthaltenden Inhaltes. Schleimhaut überall wie ausgewässert, schlotternd. Im Dickdarm, im aufsteigenden und Queraste desselben reichlicher graugelber, wie geronnener Schleim, Schleimhaut in diesen Partien ebenfalls wie ausgewässert, getrübt, im absteigenden Theile des Dickdarmes von gewöhnlicher Beschaffenheit. Die Nieren gewöhnlich gross, fest, blutreich, Kapsel leicht abgängig. In der Harnblase einige Tropfen blassgelben (Schleimes) Harnes, Schleimhaut blass. Die Beschaffenheit des Blutes grösstentheils dunkelflüssig, in den Herzhöhlen weiche, lockere Gerinnsel bildend. Aus einem der im Magen vorgefundenen Körnchen wurde ein Arsenspiegel dargestellt.

Arsenikvergiftung. Muskel des linken Herzens zeigt exquisite körnige Degeneration, Fibrillen meist wie bestäubt, stellenweise mit winzigen Fetttröpfchen durchsetzt. Querstreifung überall undeutlich, an einzelnen Stellen mit Noth erkennbar. Rechterseits diese Veränderung ungleich weniger entwickelt. Nierenepithelien theils bestäubt, theils mit Fettkörnchen infiltrirt, in einzelnen Kanälchen vollkommen abgängig, in zahlreichen Fibrincylinder und cylinderförmig geballte, verfettete Epithelien, Hirngefässe normal, Musculatur des Unterschenkels normal. Labdrüsen blos im Magengrunde als gelbliche, stecknadelkopfgrosse Punkte hervortretend. Labdrüsenzellen im peripheren Theile körnig degenerirt, doch nicht in besonders auffallender Weise; an anderen Stellen, als am Fundus zeigen die Labdrüsen keine wesentliche Veränderung.

Für die chemische Untersuchung standen mir nur zur Verfügung: 300 g Gehirn und eine Tibia. Wegen des geringen Arsengehaltes beider Untersuchungsobjecte unterliess ich die quantitative Bestimmung des Arsens und stellte nur im Marsh'schen Apparate die Arsenspiegel dar; der aus dem Gehirne erhaltene Spiegel war deutlich, aber nicht stark, bedeutend mächtiger war der Spiegel aus dem Knochen, der allerdings aus einer weit grösseren Gewichtsmenge des Untersuchungsobjectes herrührte.

2. Ein unbekannter Mann wurde am 23. Januar 1879 um 11 Uhr Nachts in das allgemeine Krankenhaus überbracht, wo er am 24. Januar um 4 Uhr Morgens starb. Derselbe soll durch Trinken von einem Gemische von Phosphor, Kaisergrün und Laugenessenz den Tod in selbstmörderischer Absicht herbeigeführt haben.

Hr. Prof. E. Hofmann theilt mir folgenden Sectionsbefund mit:

Körper 170 cm lang, kräftig gebaut, Haut blass, mit reichlichen, dunkelvioletten Todtenflecken am Rücken. Kopfhaar schwarzbraun; Bindehäute injicirt mit zahlreichen punktförmigen Ecchymosen. Der äussere Lippensaum braunroth vertrocknet, die innere Lippenhaut rosenroth mit punktförmigen Ecchymosen, Zahnfleisch bleich, ohne auffallende Eigenschaften. Am Kinn und am Barte Spuren einer mehlartigen Substanz. Hände cyanotisch, Zeigefinger der rechten Hand vollkommen fehlend, der Stumpf fest, vernarbt. Die Finger der rechten Hand in Krallenstellung. Kopfhaut blutarm, harte Hirnhaut mässig blutreich. Innere Hirnhäute wenig bluthaltig, auf der Scheitelhöhe leicht verdickt. Das Gehirn von normaler Consistenz, blutarm, Adergeflechte mässig injicirt, Basalmeningen zart, blutarm. In den Blutleitern mässige Mengen dunkelflüssigen Blutes. Luftwege leer, Kehlkopf nicht verknöchert. Die Schleimhaut der Zunge weissgrau, feucht, jene des Rachens, Zungenrandes, Kehlkopfeinganges, Schlundes geschwellt und geröthet, schlüpfrig anzufühlen, mit vereinzelten bis mohnkorngrossen Ecchymosen und fleckigen Injectionen besetzt. Die Ligamenta aryepiglottica stark ödematös, streifige Ecchymosen enthaltend. Die Hinterwand des Pharynx dicht punktförmig ecchymosirt, Schleimhaut des Kehlkopfes und der Luftwege blass violet, gelockert. Linke Lunge frei, mässig gedunsen, die hintere Partie des Unterlappens dunkel blutroth gefärbt. Substanz darunter äusserst blutreich, wenig lufthaltig, stark von Serum durchsetzt. Die übrige Lunge blutreich, mässig von schaumigem Serum durchsetzt. Die rechte Lunge stärker gedunsen, im Unterlappen eine nussgrosse, dunkelblutrothe Partie enthaltend, sonst wie links. In den grösseren Bronchien brauner, dunkel tingirter Schleim. Im Herzbeutel wenig klaren Serums. Herz gross, breit, sackartig, schlaff, in seinen Höhlen mässig viel locker geronnenes Blut, ebenso in den grossen Gefässen. Die Klappen normal, Intima aortae glänzend, sämmtliche Herzhöhlen, besonders die linke etwas erweitert; das Endocard der letzteren, namentlich am Septum streifig ecchymosirt. Herzfleisch fahlbraun, sehr morsch, Leber grösser, von gelblich braunrother, blasser Farbe, die Ränder abgestumpft. Die Substanz mässig blutreich, brüchig, am Schnitt fettig glänzend, in ihrer Blase braune, flüssige Galle. Milz von normaler Grösse. Magen mässig ausgedehnt, in demselben 0,2 l einer braunen trüben Flüssigkeit ohne auffallenden Geruch. Die Schleimhaut an einer handflächengrossen Stelle des Magengrundes rothbraun verfärbt, sulzig

geschwellt, leicht zerreisslich und mit eingestreuten bis mohnkorngrossen Ecchymosen. Die übrige Schleimhaut bleich, geschwellt, leichter abstreifbar; fremde Substanz weder durch das Gesicht, noch durch das Gefühl zu entdecken. Die Schleimhaut der Speiseröhre bleich, etwas gelockert, besonders in den hinteren Partien ihres unteren Abschnittes. Im Zwölffingerdarm reichlicher, weisslicher, wie geronnener Inhalt; die Schleimhaut in dichte Falten gelegt, bleich, stark gelockert, fast schlotternd. Nieren in reichliches Fett eingebettet, schlaff, mässig blutreich, beide Substanzen von scheinbar normalem Aussehen. In der Harnblase spärlicher, flockig getrübter Harn. Die dünnen Gedärme von aussen bleich, rosenroth, schlotternd, in denselben grosse Mengen flüssigen, von weisslichen Massen getrübten Inhaltes. Die Schleimhaut in dichte Falten gelegt, bleich, rosenroth und schlotternd. Im Dickdarm wässeriger, molkig getrübter Inhalt; Schleimhaut ebenfalls bleich, gelockert, schlotternd.

Für die chemische Untersuchung wurden mir zur Verfügung gestellt: 382 g Gehirn, 232 g Leber, eine Niere im Gewichte von 133 g, 105 g Schädelknochen und 135 g von einer Tibia. Das Ergebniss der Analyse war folgendes: Gehirn und Knochen enthielten so wenig Arsen, dass von der quantitativen Bestimmung desselben abgesehen wurde; aus dem Gehirne resultirte ein schwacher, aus jedem der beiden Knochenstücke ein etwas stärkerer Arsenspiegel, die 232 g Leber lieferten 0,0045 g arsensaure Ammonmagnesia, die 133 g Niere lieferten 0,0018 g von derselben Arsenverbindung. Es kommen demnach auf

100 g Leber 0,0007 g Arsen
100 g Niere 0,0005 g „

und es ist auch in diesem Falle unter den untersuchten Organen wieder die Leber am arsenreichsten gefunden worden.

3. Wenzel W . . . ., 27 Jahre alt, gewesener Beamter der k. k. Franz Josef-Bahn, wurde am 29. Juni 1879 in seinem Zimmer sterbend gefunden. Seine Quartiergeberin wurde Morgens gegen 4 Uhr durch einen Lärm, der aus dem Zimmer W . . . .'s kam, geweckt, und als sie in dasselbe hineinsah, fand sie Glas und Flasche, die sonst nebst einem Lavoir auf einem am unteren Ende des Bettes befindlichen Nachttischchen standen, zerbrochen auf der Erde liegen, desgleichen ein Trinkglas, in dem noch ein klarer Tropfen und ein weisslicher Beleg sich fand. Das Lavoir stand auf einem Sessel neben dem Bette und war mit einer grünlichgelben Flüssigkeit, augenscheinlich Erbrochenem, erfüllt. Auch ein Topf mit Milch, der seitwärts vom Bette auf einem Ofen stand, war weggeschleudert. Die Quartiergeberin gab W....... zwei Gläser Wasser, nach dem er fortwährend verlangte, indem er rief: „Wasser, Wasser, ich werde hin". Um fünf Uhr starb er; Wiederbelebungsmittel blieben erfolglos. W . . . . soll sich in drückender Noth befunden und schon einmal einen Selbstmordversuch gemacht haben. Es fand sich auch am linken Vorderarme unmittelbar über dem Handgelenke eine quergestellte Narbe, die vom Durchschneiden der Adern herzurühren scheint.

Die von Herrn Prof. E. Hofmann vorgenommene Section lieferte folgenden Befund:

Körper über mittelgross, schlank, von schwacher Musculatur, mager. Haut blass, mit ausgebreiteten blassvioletten Todtenflecken; Augen eingefallen, halonirt, Bindehäute blass rosenroth, Pupillen 4 mm weit, beide gleich. Unterleib eingezogen, gespannt, Hals proportional mager; Brustkorb wenig gewölbt, schmal; die äusseren Genitalien normal; am After Spuren ausgetretenen, etwas gallig gefärbten flüssigen Kothes; Todtenstarre vollkommen entwickelt; Nägel der Finger bläulichgrau. Nach innen vom rechten Stirnhöcker eine kreuzergrosse, braunroth vertrocknete Hautaufschürfung ohne Suffusion, eine ebensolche bohnengrosse über der Mitte der linken Augenbraue. Kopfhaut blutarm, trocken, Schädeldach fast viereckig, von gewöhnlicher Dicke, ziemlich compact; Dura blutreich, Innenfläche glatt. Die inneren Meningen stark injicirt, sonst normal. Gehirn blutreich, von normaler Consistenz, von den Hirnhäuten gut abgängig. Ueber der Mitte des linken Scheitels zwischen Gehirn und Meningen eine erbsengrosse verkalkte Cysticercusblase eingebettet. Kammern von gewöhnlicher Weite und normalem Inhalte; Basalmeningen injicirt, zart; Basalarterien schlaff, etwas dunkelflüssiges Blut enthaltend. Die unteren Hirnabschnitte blutreich, von normaler Consistenz; in den Sinus ziemlich viel dunkelflüssiges Blut,

ebenso in den Halsvenen. Die Musculatur rothbraun, trocken; Schilddrüse colloid, wenig bluthaltig. In der Trachea grossblasiger weisser Schaum, spärlicher blasiger Schleim im Rachen, die Schleimhaut überall rosenroth, sonst unverändert; Zwergfell beiderseits am fünften Rippenknorpel. Die linke Lunge an der Spitze angewachsen, mässig gedunsen, blutreich, in der Spitze eine hühnereigrosse, verdichtete, und mit käsigen Stellen durchsetzte Partie enthaltend. Die hinteren Ränder des Unterlappens dunkelviolett, am Durchschnitte blutroth, fast luftleer, die übrige Lunge lufthaltig, blutreich; das Blut von dickflüssiger Consistenz. Die rechte Lunge überall fest angewachsen, in der Spitze eine haselnussgrosse Schwiele enthaltend, sonst überall lufthaltig, blutreich. Im Herzbeutel spärliches klares Serum; Herz von gewöhnlicher Grösse, sackartig, schlaff, mit einer stecknadelkopfgrossen Ecchymose am rechten Herzrande; in seinen Höhlen reichliches, etwas eingedicktes Blut von flüssiger Beschaffenheit; Klappen normal; unter dem Endocard der linken Kammer zahlreiche, confluirende, bis linsengrosse Ecchymosen; Herzfleisch fahlbraun, leichter zerreisslich. Leber von normalem Aussehen und mittlerem Blutgehalte, in ihrer Blase spärliche, helle Galle. Milz zungenförmig, mässig blutreich, leicht zerreisslich. Magen ausgedehnt, schwappend; im Magen 0,3 l blutiger, schleimiger Flüssigkeit, in welcher sich, besonders dem Magengrunde entsprechend, eine grosse Menge bis bohnengrosser, eckiger, harter, porcellanartiger, rein weisser Körner befindet; die Magenschleimhaut überall gelockert und geschwellt, mit zahlreichen, meist confluirenden, über stecknadelkopfgrossen Ecchymosen besetzt, welche namentlich auf der Höhe der Falten dicht gedrängt erscheinen; Substanzverluste oder Geschwüre nirgends zu erkennen. Im Duodenum der gleiche Inhalt, wie im Magen, ebenfalls eine grosse Menge bis bohnengrosser, weisser Körner. Nieren von normalem Aussehen, blutreich, an der Oberfläche glatt. Harnblase zusammengezogen, leer. Die Dünndarmschlingen schlotternd, eine grosse Menge flockig getrübten, reiswasserähnlichen Inhaltes enthaltend; Schleimhaut überall bleich, schlotternd; die solitären Follikel geschwellt. Dickdarm zusammengefallen, spärlichen, blassen Schleim enthaltend, Schleimhaut blass, ohne auffallende Lockerung.

Das Gewicht der aus dem Magen und Darm gesammelten Körner, die sich zufolge der chemischen Prüfung als weisser Arsenik erwiesen, betrug 16,802 g!

Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte das Herzfleisch körnige Trübung.

Da mir in diesem Falle bezüglich des Untersuchungsmateriales gar keine Grenzen gesteckt waren, so dehnte ich die Untersuchung auf die Leber, das Gehirn, die Niere, Muskelsubstanz und die Knochen aus.

Es wurden verarbeitet die gesammte Leber, das ganze Gehirn, eine Niere, 600 g Muskelsubstanz (vom Schenkel) und 255 g Knochen (Tibia und Fibula). Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

1480 g	Leber	lieferten	0,1315 g	arsensaure Ammonmagnesia
1481 „	Gehirn	„	0,0015 „	„ „
144 „	Niere	„	0,0195 „	„ „
600 „	Muskel	„	0,0020 „	„ „

Aus den Knochen resultirte ein deutlicher Arsenspiegel, die quantitative Bestimmung war bei diesem Objecte nicht ausführbar. Nach den angeführten analytischen Daten kommen auf

100 g	Leber	0,00338 g	Arsen
100 „	Gehirn	0,00004 „	„
100 „	Niere	0,00515 „	„
100 „	Muskel	0,00012 „	„

und es verhalten sich die in gleichen Mengen von Gehirn, Leber, Niere und Muskel nachgewiesenen Quantitäten von Arsen ungefähr wie 1 : 84 : 129 : 3.

4. W . . . . . Martin, 47 Jahre alt, Kaffeesieder, nahm am 8. November 1879 Morgens um $8^1/_2$ Uhr drei in Wasser gelöste „Arsenikpulver“ in selbstmörderischer Absicht; bald darauf stellten sich Magenschmerzen und Erbrechen ein. Nach der Ueberbringung des Vergifteten in das k. k. Wiener allgemeine Krankenhaus wurde alsbald auf mechanische Weise Erbrechen hervorgerufen, wodurch eine klare gelbliche, etwas nach faulen Eiern riechende Flüssigkeit zu Tage gefördert wurde. Ordination: Ferr. oxyd. hydr. in aqua. Neben starkem Brechreize und wiederholtem Erbrechen traten *mehrere (5) flüssige* Stuhlentleerungen ein. Neuerdings Entlee-

rung des Magens, diesmal durch die Schlundröhre. Ordination: Magnes. hydrooxydat. Patient wird von den wüthendsten Bauchschmerzen gequält. 3 Uhr Nachmittags Collaps, 4 Uhr Nachm. Exitus lethalis.

Sectionsbefund: Körper mittelgross, kräftig gebaut, gut genährt, mit reichlichen dunklen Todtenflecken auf der Rückenseite und an den Extremitäten. Im Gesichte gleichfalls diffuse, lividrothe Leichenverfärbungen, Haare dunkel, Pupillen enge, gleich. Die weichen Schädeldecken blutreich, das Schädeldach von gewöhnlicher Dicke, inniger mit der harten Hirnhaut zusammenhängend. Die inneren Meningen allenthalben getrübt, doch leicht ablösbar, Gehirn etwas zähe, seine Ventrikel mässig erweitert, mit klarem Serum erfüllt; die Arterien an der Basis leicht verdickt; im Sichelblutleiter dunkles, geronnenes Blut. In der Luftröhre serös-schleimige Flüssigkeit von röthlicher Farbe; Schilddrüsen klein. Die linke Lunge frei, die rechte zart adhärent; beide Lungen nach vorn gedunsen, allenthalben, besonders aber in den hinteren Antheilen ödematös. Im Herzbeutel wenige Gramm klaren Serums, das Herz gewöhnlich gross, reichlich mit Fettgewebe umwachsen, Klappen zart; in seinem Endocard im Bereiche einzelner Papillarmuskeln des linken Ventrikels frische Ecchymosen; in seinen Höhlen nur flüssiges Blut. Leber gleich der Milz innig mit der Nachbarschaft verwachsen, erstere stark fettig infiltrirt, letztere aufs dreifache intumescirt. Nieren blass; in der Harnblase wenig trüber Harn. Magen und Darm mässig ausgedehnt; im Magen nebst reichlicher, mässig schleimiger Flüssigkeit eine röthlichbraune, breiige Masse mit zahlreichen härteren und weicheren, weisslichen Partikelchen; die Schleimhaut des Magens geröthet, stellenweise von Blutaustritten durchsetzt; an ihrer Innenfläche zähe haftender Schleim, in dem gleichfalls weissliche Körner von harter Consistenz sich erkennen lassen. Im Dünn- und Dickdarm wässerige, chymöse, respective dünnbreiige Fäcalmassen; Schleimhaut des Darmes anscheinend nicht verändert, auf ihr an einzelnen Stellen des Dünn- und Dickdarmes einem croupösen Exsudate ähnliche Lamellen. Auch in sämmtlichen grossen Venen nur dünnflüssiges Blut.

Chemisch untersucht wurden in diesem Falle die Leber und das Gehirn, das Gewicht der ersteren betrug 2580 g, das des letzteren 1240 g. Da ich nur einen Theil dieser Organe verarbeiten, ihren mittleren Arsengehalt aber möglicht genau erfahren wollte, so wurde jedes der beiden Organe für sich in einer geräumigen Porcellanschale zerkleinert, die zerkleinerte Masse sorgfältig gemischt und von dieser Mischung eine gewogene Partie verarbeitet. Es lieferten

624 g	Leber	0,0545 g	arsensaure Ammonmagnesia
582 g	Gehirn	0,0004 g	" "

Demnach kommen auf

100 g	Leber	0,0033 g	Arsen
100 g	Gehirn	0,000026 g	"

und es verhalten sich die procentischen Arsengehalte des Gehirns und der Leber näherungsweise wie 1 : 127.

Die im Vorausgegangenen mitgetheilten Untersuchungen haben demnach übereinstimmend folgende Resultate ergeben:

I. Das Arsen wird sowohl bei der acuten, als bei der chronischen Arsenikvergiftung vom Knochen aufgenommen* und zwar in geringer, aber doch deutlich nachweisbarer Menge. Sind die Arsenikgaben nicht tödtlich, so dass das Thier fortlebt, so findet man noch längere Zeit nach der letzten Arsenikgabe die Knochen arsenhaltig. In einem Falle (2) waren die Knochen noch am 27. Tage nach der letzten Arsenikgabe arsenhaltig, dagegen erwiesen sich die Knochen eines Hundes (4), welcher 40 Tage nach der letzten Arsenikgabe getödtet wurde, arsenfrei; bemerkenswerth ist es, dass in beiden Fällen die Leber noch erhebliche Mengen von Arsen enthielt.

Eine Angabe von Sonnenschein, nach welcher die Abscheidung des Arsens aus dem Knochen besondere Schwierigkeiten bereite und eine besondere Behand-

---

*In Bezug auf die menschlichen Knochen konnte ich dieses Verhalten nur für die acute Vergiftung ermitteln, zweifelsohne gilt es auch für die chronische Vergiftung, für welche ich es in Bezug auf den Hund nachgewiesen habe.

lung erfordere, kann ich nach meinen Erfahrungen als unbegründet bezeichnen. Es ist selbstverständlich, dass die Auflösung der compacten Phosphatmasse des Knochens längere Zeit beansprucht, als die Zerstörung eines Weichtheiles, im Uebrigen aber gelingt es ebenso leicht, aus den Knochen das Arsen abzuscheiden, wie aus der Leber oder irgend einem anderen Organe.

II. Im Gehirne sind sowohl nach der acuten, als nach der chronischen Arsenikvergiftung nur geringe Mengen von Arsen zu finden, die Leber dagegen zeigt einen hohen Arsengehalt, desgleichen die Niere; die letztere kann bei acuten Vergiftungen in ihrem Procentgehalte an Arsen sogar die Leber übertreffen (vergl. Fall 3 W . . . .). Die Muskelsubstanz enthält zwar auch nur wenig Arsen, jedoch immerhin noch mehr als das Gehirn. Bei chronischen Vergiftungen mit Arsenik, die nicht zum Tode führen, bleibt, wenn die Einverleibung des Giftes ausgesetzt wird, dieses am längsten in der Leber zurück, aus den übrigen Organen wird es früher ausgeschieden. In der Leber eines Hundes (4) wurde 40 Tage nach der letzten Arsenikgabe noch reichlich Arsen aufgefunden, während Gehirn, Knochen und Muskel arsenfrei waren.

Das Resultat meiner Untersuchungen ist jüngst bestätigt worden durch die von Bergeron, Delens und L'Hote (Annales d'hygiène publique et de médecine légale. Troisième Série Tom. III. 23) ausgeführte gerichtliche Untersuchung der Organe eines mit Mitisgrün vergifteten 17 jährigen Mädchens; sie fanden:

für 100 g Gehirn	0,0002 g	Arsen
für 100 g Leber	0,0014 g	„
für 100 g Niere	0,0004 g	„
für 100 g Muskel	0,00025 g	„

demnach in der Leber 7 Mal so viel Arsen als im Gehirne.

Scolosuboff's Angaben über die Anhäufung des Arsens im Gehirne nach Arsenikvergiftungen sind demnach, wie die vorausgehenden Untersuchungen lehren, unrichtig, und alle auf Grund von S.'s Angaben aufgebauten Hypothesen haben damit ihren Halt verloren. Ich will nur eine Arbeit kritisch beleuchten, welche eine Erklärung für S.'s Untersuchungsresultate zu geben beabsichtigt; dieselbe ist von den Herren O. Caillol de Poncy und Ch. Livon in den Laboratorien für Chemie und Physiologie an der École de Médecine et de Pharmacie in Marseille ausgeführt und von Berthelot der Pariser Akademie in der Sitzung am 9. Juni 1879 (C. r. **88.** 1212) vorgelegt worden. Indem die Vff. dieser Arbeit den Satz, dass das Arsen sich vorwiegend im Gehirn ablagere, als feststehend voraussetzen, wollen sie untersuchen, ob sich das Arsen im Gehirn einfach ablagere, oder ob es dort in eine der vorhandenen chemischen Verbindungen eintrete, und in dieser ein Element, wie Stickstoff oder Phosphor substituire.

Am wahrscheinlichsten erscheint ihnen von vorneherein die Substitution des Phosphors im Gehirnlecithin durch Arsen, demgemäss die Bildung eines Arsenlecithins und die Ausscheidung des dadurch frei gewordenen Phosphors als Phosphorsäure im Harne. Ihre Vermuthung sehen sie nun dadurch bestätigt, dass bei zwei Meerschweinchen, deren Phosphorsäure-Ausscheidung sie längere Zeit hindurch bestimmten, eine Vermehrung dieser Ausscheidung erfolgte, als sie den Thieren bei sonst gleich bleibender Nahrung kleine Dosen von Arsenik einverleibten. Sie theilen nämlich die folgenden Beobachtungen über die beiden Meerschweinchen (A und B) mit:

Die Thiere schieden während 49 Tage bei täglich gleicher Nahrung folgende Mengen von Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) aus:

	A	B
Im Mittel pro Tag	0,0592 g	0,0632 g
Im Ganzen in 49 Tagen	2,9045 g	3,0981 g

Als hierauf während 38 Tage an das Thier A 0,0915 g Arsen und an das Thier B während 33 Tage 0,0685 g Arsen in der Form von arseniger Säure verfüttert wurden, ergab die Untersuchung folgende Mengen von Phosphorsäureanhydrid im Harne:

	A	B
Im Mittel pro Tag	0,1017 g	0,1039 g
In 38 Tagen	3,8667 g	—
In 33 Tagen	—	3,4281 g

Es wurden demnach in den 38 Tagen von dem Thiere A 1,6171 g und in 33 Tagen von dem Thiere B 1,3425 g Phosphorsäureanhydrid mehr ausgeschieden, als in der gleichen Zeitdauer vor der Darreichung des Arseniks. Wäre nun die vermehrte Phosphorsäureausscheidung lediglich durch den Phosphor bedingt, welcher infolge der Bildung von Arsenlecithin frei gemacht wird, so müsste eine der eingeführten Arsenmenge äquivalente Phosphormenge die Vermehrung der Phosphorsäure-Ausscheidung repräsentiren, und es müsste demgemäss diese Vermehrung betragen: Für das Thier A 0,0866 g und für das Thier B 0,0648 g. Da aber diese Vermehrung der Phosphorsäure im Harne ungefähr das 20 fache der berechneten Grösse beträgt, so ist es klar, dass dieselbe zum grössten Theile einer anderen Ursache zugeschrieben werden muss, als der Substitution des Phosphors im Lecithin durch Arsen, selbst in dem Falle, wenn die Angaben von Scolosuboff sich als richtig bewährt hätten. Die Herren Caillol de Poncy und Livon haben bei der Deutung ihrer Versuchsresultate sich offenbar nicht der Grundlehren der Chemie erinnert, welche sich auf die gegenseitige Vertretung der Elemente beziehen, sonst hätten sie wohl eine andere Erklärungsweise für die Ergebnisse ihrer Experimente gesucht.

Aus meinen Untersuchungen ist ersichtlich, dass bei jeder Art der Arsenikvergiftung für den Gerichtschemiker die Leber ein sehr geeignetes Material für den Nachweis des Arsens abgiebt, und es sollte daher von Seite der Gerichtsärzte nie versäumt werden, in bezüglichen Fällen auch dieses Organ dem Chemiker einzuhändigen. Ich hebe dieses ausdrücklich hervor, weil ich aus eigener Erfahrung weiss, dass den Gerichten für den Chemiker nach den Obductionen in der Mehrzahl der Fälle nur Magen und Darm eingesendet werden, die unter Umständen (wenn nämlich der Tod erst mehrere Tage nach der Einverleibung des Giftes erfolgt) ziemlich unbrauchbare Untersuchungsobjecte abgeben können.

Meinem verehrten Collegen, Prof. E. Hofmann, gebührt mein bester Dank für das Interesse, das er der vorstehenden Arbeit entgegenbrachte, und für die bereitwillige Ueberlassung von Material, wodurch er die Arbeit wesentlich gefördert, ja einzelne Theile derselben überhaupt möglich gemacht hat. (Als Sep.-Abdr. aus den Med. Jahrbb. 1880 vom Vf. mitgetheilt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 9. **Chemisches Central-Blatt.** 2. März 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. v. Janovsky, Ueber *optische Constanten.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 2272—77. 10. Jan. [6. Dec. 1880.] Reichenberg.)

W. J. Russell, Ueber die *Absorptionsspektra der Cobaltsalze.* (Chem. News **43.** 27—28. 21. Jan.)

C. Wesendonck, Ueber *Spektra der Kohlenstoffverbindungen.* Gemäss den Anschauungen, welche Zöllner und Wüllner entwickelt haben, entsteht ein Linienspektrum (Spektrum zweiter Ordnung nach Plücker) stets dann, wenn die elektrische Entladung eine Molekülreihe von sehr geringem Querdurchmesser afficirt, während die Erregung ausgedehnterer Massen ein sogen. Bandenspektrum (Spektrum erster Orenung) zur Folge hat. Das Auftreten eines Funkens sollte daher, ausgenommen den Fall, dass die Dichte des durchsetzten Gases relativ sehr bedeutend ist, immer von einem Spektrum zweiter Ordnung begleitet sein, während umgekehrt das Büschellicht, hier mit Ausnahme sehr grosser Verdünnungen und sehr enger Capillaren, ein Spektrum erster Ordnung hervorrufen sollte. Wüllner hat diese Theorie verschiedenen Anfechtungen gegenüber bis in die neueste Zeit aufrecht erhalten, und haben deren Grundlagen speciell ihre experimentelle Bestätigung durch neuere Untersuchungen besonders von Liveing und Dewar erhalten. Indessen wird von einer Anzahl hervorragender Forscher eine andere Ansicht vertreten, wonach die Linienspektra Atomspektra, die Bandenspektra dagegen Molekül- oder Atomgruppenspektra sind, und dem Funken nur deshalb zumeist ein Linienspektrum entspricht, weil derselbe die von ihm durchgesetzten Substanzen in ihre elementaren Bestandtheile zu zerlegen pflegt.

Nach bekannten und oft angestellten Beobachtungen zeigen nun aber die Dämpfe flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen, wenn sie von elektrischen Funken durchsetzt werden, ein Bandenspektrum, von dem jedoch bisher nicht entschieden war, ob es W.'s Auffassung gemäss nur aus verbreiterten Linien besteht, oder ob der Funke ein Spektrum zweiter Ordnung in unserem Falle hervorzurufen überhaupt nicht im Stande ist. Um hierüber entscheiden und auch das Büschellicht näher untersuchen zu können, sann Vf. auf eine Methode, welche gestattete, die Dichte der Dämpfe in ähnlicher Weise zu variiren, wie dies bei Gasen mittels der Luftpumpe zu geschehen vermag. Flüssige Kohlenstoffverbindungen wurden in kleine Glaskügelchen eingeschmolzen, diese in Spektralröhren gebracht, die mittels einer Geissler'schen Quecksilberpumpe möglichst evacuirt und dann von der Pumpe wieder abgeschmolzen wurden. Durch Zerbrechen oder Zersprengen des Kügelchens befreite man die Flüssigkeit nunmehr und stellte die betreffenden Spektralröhren entweder in Kältemischung oder in Wasser, das auf verschiedene Temperaturen gebracht werden konnte, um so dieselben mit Dampf verschiedenster Dichte erfüllen zu können. Zu dem Zwecke des Eintauchens waren die äusseren Enden der Platinelektroden mit an die Spektralröhren seitlich angeschmolzenen Glasröhren umgeben, die aus dem Wasser herausragten und zur Aufnahme der Poldrähte mit Quecksilber gefüllt wurden. Gingen nun die Entladungen eines grösseren Ruhmkorff'schen Funkeninductors durch

die Röhre, so zeigte in derselben die Entladung bei Variation der Dampfdichte dieselben Aenderungen, welche bei den Gasen vielfach beobachtet sind. Bei grösseren Dichten erschienen Funken, bei geringeren trat das Büschellicht auf, anfangs als feiner Lichtfaden, der sich mit zunehmender Verdünnung immer mehr ausbreitete, schliesslich die ganze Röhre erfüllte und innerhalb wie ausserhalb einer etwa vorhandenen Capillare die Bildung feiner Schichten zeigte. Um den negativen Pol herum zeigte sich blaues Glimmlicht, von der positiven Lichterscheinung durch einen dunkeln Raum getrennt. Indessen konnte man das Auftreten dieses Glimmlichtes an beiden Elektroden nicht beobachten. Alkohol, Aether, Methylalkohol, Benzin, Anilin, Nitrobenzol, Diäthylamin, Terpentinöl zeigten, wie nach früheren Beobachtungen von vornherein zu erwarten war, vollständig übereinstimmende Spektralerscheinungen, welche sich allerdings nicht bei allen Substanzen gleich brillant darstellten. Anilin und Terpentinöl gaben die schönsten Erscheinungen. Dem Auftreten eines Funkens innerhalb der Spektralröhre entsprach stets ein Bandenspektrum, welches dem bereits von SWAN beobachteten Flammenspektrum sehr ähnlich war und auch die in letzterem auftretenden Linien sehr schön zeigte. Vf. will dieses Spektrum kurzweg das Funkenspektrum nennen. Mit zunehmender Dichte verbreiterten sich die Banden und wurde das Spektrum schliesslich continuirlich bis auf die hellste der SWAN'schen Linien, welche allerdings verbreitert sich stets von dem Hintergrunde deutlich abhob. Ein eigentliches Linienspektrum trat unter keinen Umständen auf, der Funken zeigte stets das Bestreben, helle Felder zu erzeugen, möglichst ausgedehnte Theile des Gesichtsfeldes zu erhellen. Bei geringen Dichten und nicht zu grossen Quantitäten entladener Elektricität waren die Wasserstofflinien nicht oder kaum sichtbar, ein Zeichen, dass wir es mit einem Verbindungsspektrum zu thun haben. Wurde eine Flasche in Nebenschliessung eingeschaltet, so trat schon bei viel geringeren Dichten, als dies ohne Flasche der Fall gewesen wäre, innerhalb der Spektralröhre die Funkenentladung auf, indessen änderte dies nichts an dem Aussehen des Spektrums. Dem gegenüber zeigte das Büschellicht ein total entgegengesetztes Verhalten. Bei geringen Dichten und in weiten Röhren, welche alsdann von dem Büschellichte ausgefüllt wurden, bestand das Spektrum aus vier hellen Linien, die an der dem blauen Ende zugewandten Seite zwar etwas verwaschen erschienen, aber in keiner Weise als Banden angesehen werden konnten. Mit zunehmender Dichte verbreiterten sich diese Linien, wobei das Büschellicht sich immer mehr zusammenzog, und als es endlich nur noch einen dünnen Faden bildete, war das Spektrum fast continuirlich geworden, wieder mit Ausnahme der hellsten SWAN'schen Linie, die bei zunehmender Dichte auch von dem Büschellichte hervorgerufen wird. War dieses Stadium erreicht, so brach sich sehr bald die Funkenentladung Bahn durch den Dampf, und das derselben entsprechende Spektrum machte sich alsbald geltend. Verengert man die Spektralröhre oder vermehrt man die entladenen Elektricitätsmengen, so erhellen sich die Partien zwischen den vier oben genannten Linien und lassen immer mehr Einzelheiten erkennen, während jene immer verwaschen erscheinen, so dass in einer engen Capillare schliesslich ein wirkliches Bandenspektrum zum Vorscheine kommt, in dem aber die vier Linien ihre Stellung als ausgezeichnete, scharf begrenzte Lichtmaxima aufrecht erhalten. Dabei treten die Wasserstofflinien, welche anfangs fehlen, nach und nach immer mehr hervor, ebenso die hellste der SWAN'schen Linien. Dagegen vermochte Vf. von einem Stickstoff- oder Sauerstoff-Spektrum bei den Verbindungen, welche diese Elemente enthalten, nichts zu bemerken. Nimmt man eine Leydener Flasche in Nebenschliessung zu Hülfe, so kann man in der Capillare leicht ein Gemisch des Funken- und Büschellichtspektrums erhalten, oder bei etwas grösserer Dichte das reine Funkenspektrum, während in den weiten Theilen der Spektralröhre nur die vier Linien auftreten. Steht die Flasche in der Hauptschliessung, so sieht man oft abwechselnd Büschellicht- und Funkenentladungen sich bilden, und dem entsprechend bald die vier Linien, bald die Banden des Funkenspektrums aufblitzen. Bei Anwendung einer Flasche in Nebenschliessung trat übrigens das Funkenspektrum bereits auf, bevor noch die eigentliche Funkenentladung eingetreten war. Das Büschellicht bildete alsdann einen sehr hell leuchtenden Strahl zwischen den beiden Elektroden.

Wie man sieht, ist das Verhalten der von dem Vf. untersuchten Dämpfe der ZÖLLNER-WÜLLNER'schen Theorie so widersprechend wie nur möglich, höchstens einige der untergeordneten Veränderungen der Spektra dürften sich aus ihr erklären lassen; zur Herleitung der nothwendigen Bedingungen für das Auftreten der Spektra verschiedener Ordnung ist sie in unserem Falle auf keine Weise ausreichend. Ganz ähnliche Resultate erhielt Vf. auch bei der Kohlensäure, dem einzigen bis jetzt von ihm untersuchten Gase.

Zum Schlusse weist er auf einige Beobachtungen hin. Kohlenstofftetrachlorid zeigte von kräftigen Funken durchsetzt, ein prachtvolles Linienspektrum. Die meisten der auftretenden Linien erwiesen sich als dem Chlor angehörig, daneben erschienen die SWAN'schen Linien, wie sie das Funkenspektrum der früher erwähnten Substanzen zeigt. Offen-

bar haben wir es hier mit einem richtigen Zersetzungsspektrum zu thun, und dürften die betreffenden Linien wohl als dem Kohlenstoffe selbst angehörig zu betrachten sein. Das Büschellicht zeigte ein Bandenspektrum, das sich als identisch erwies mit den zu Banden verbreiterten Linien, die sich bei den früher erwähnten Stoffen bei gewissen grösseren Dichten zeigten. Mit zunehmender Dichte machten sich auf denselben die Chlorlinien bemerkbar. Ganz ähnlich verhält sich Chloroform und Bromoform, nur zeigten sich bei letzterem die SWAN'schen Linien nicht. Schwefelkohlenstoff zeigte im Büschellichte das continuirliche Schwefelspektrum, im Funken das Linienspektrum des Schwefels. Die Kohlenlinie konnte man dabei nicht bemerken. (Monatsber. Sept. und Oct. 791—94. [14.*] Oct. 1880. Berlin.)

H. Landolt, Ueber die *Umkehrung der Rotationsrichtung optisch activer Substanzen.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 2329—39. 10. Jan. [14. Dec. 1880.) Berlin.)

Th. Thomsen, Ueber *Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen. Allgemeine Gültigkeit des Gesetzes der einfachen Beziehungen.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 2269—72. 10. Jan. [10. Dec. 1880.] Kopenhagen.)

Th. Thomsen, Ueber *Multipla in dem optischen Drehungsvermögen der Kohlehydrate.* II. u. III. Mittheil. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2264—69. 10. Jan. [5. Dec. 1880.] Kopenhagen.)

C. Scheibler, Ueber eine *auffallende Beziehung der Krystallform* und dem *optischen Drehungsvermögen einiger Kohlehydrate: Trehalose, Arabinose und Saccharin.* Mit Bezug auf die vorstehende Mittheilung von THOMSEN weist der Vf. darauf hin, dass in den genannten Verbindungen bei einem unveränderten Axenverhältnisse a : b mit einer Zunahme der Vertikalaxe c in den Krystallen eine Abnahme der optischen Drehkraft parallel geht, welche nicht zufällig, sondern der Ausdruck einer gesetzmässigen Beziehung zu sein scheint. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2319—20. 10. Jan.)

M. Andreeff, *Automatischer Apparat zum Auswaschen der Niederschläge.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 2384—87. 10. Jan. Russ. Naturf.-Vers. 1880.)

3. Anorganische Chemie.

G. Gustavson, Ueber die *Substitution von Chlor durch Brom in den Chlorkohlenstoffen.* CCl_4, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 gaben beim Erwärmen mit Al_2Br_6 leicht die correspondirenden Bromverbindungen. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2382. 10. Jan. Naturf.-Vers. russ. Naturf. und Aerzte im Jan. 1880. St. Petersburg.)

Rammelsberg, Ueber einige *neue Producte der Sodafabrication.* 1. *Vanadinhaltiges Natriumfluophosphat.* Nachdem schon früher von dem Vf. u. A. über derartige Producte Mittheilung gemacht wurde, hat er neuerlich durch Vermittelung von REIDEMEISTER aus der Schönebecker Fabrik vanadinhaltige Natronphosphate erhalten, welche aus den Sodalaugen gewonnen waren, und zwar waren es rothe und gelbe Krystalle, aus denen durch Umkrystallisiren farblose Oktaëder erhalten werden konnten. Für die letzteren stimmt am besten die Zusammensetzung $NaFl + 2Na_3PO_4 + 19aq$. Für die rothen und gelben, wenn man unter P auch V auffasst $NaFl + 2Na_3PO_4 + 18aq$. Ihre Farbe verdanken sie nicht dem Vanadin, sondern einer kleinen Menge Schwefeleisen-Schwefelnatrium, und schon bei gelindem Erhitzen werden sie weiss. Um ein solches vanadinhaltiges Fluophosphat darzustellen, wurde 1 Thl. wasserfreies kohlensaures Natron in Lösung mit Fluorwasserstoffsäure neutralisirt, dazu 6 Thle. $Na_4V_2O_7 + 18aq$ und 6 Thle. $HNa_2PO_4 + 12aq$ gesetzt und das Ganze mit NaHO stark alkalisch gemacht. Aus der Lösung schieden sich farblose durchsichtige Oktaëder ab, für welche sich die Formel

$$\begin{Bmatrix} 6(NaFl + 2Na_3PO_4) + 18aq \\ (NaFl + 2Na_3VO_4) + 18aq \end{Bmatrix}$$

ergab.

Die Frage, woher der Phosphor- und Vanadingehalt, sowie das Fluor der Sodalaugen entstammt, beantwortet der Vf. wie folgt:

Das Vanadin gehört sicherlich auch zu denjenigen Elementen, welche so lange als seltene gelten, als man sie nicht aufsucht oder der Hülfsmittel zu ihrer Entdeckung entbehrt. Phosphor und Vanadin begleiten einander in ihren natürlichen Verbindungen gerade ebenso, wie in den zuvor beschriebenen Krystallen. Von den Rohmaterialien der Sodafabrication können Kochzalz und Schwefelsäure nicht die Quelle des Phosphors und Vanadins in den Laugen sein; es bleibt nur der Kalkstein, von dem wir wissen, dass er sehr häufig phosphorsauren Kalk enthält, sodann die Steinkohle, deren Asche Phosphor enthält und mit der Beschickung zusammenschmilzt; endlich der Thon der Steine, welche das Material für die Oefen liefern. Dass auch im Thone Phosphorsäure enthalten sein kann, ist schon an und für sich wahrscheinlich und wird durch mehr als eine Analyse bewiesen. *Aber auch ein Vanadingehalt* ist dem Thone nicht fremd, denn SEGER hat

gefunden, dass Ziegelsteine mit grünen Flecken Vanadin enthalten, und dem Vf. eine Anzahl von daraus dargestellten Vanadinpräparaten mitgetheilt. Weniger glaubhaft erscheint die Annahme, das Vanadin stamme aus den bei der Sodafabrication benutzten eisernen Geräthen. Ueber die Quelle des Fluors bleibt Vf. so lange im Dunkeln, bis die Steinkohlenasche und der Kalkstein auf dieses Element geprüft sind.

II. *Künstlicher Gay-Lussit.* Ein Salz von der Zusammensetzung des natürlichen Gay-Lussit schied sich ebenfalls aus den Sodarohlaugen ab. Proben, welche der Vf. aus der Schönebecker Fabrik erhielt, ergaben bei der Analyse die Formel

$$(Na_2CO_3 + CaCO_3) + 5 aq.$$

(Monatsber. Sept. und Oct. 777—86. [14.*] Oct. 1880.)

G. Doyer van Cleeff, Ueber den *Wasserverlust einiger Chromoxydsalze.* (Journ. prakt. Chem. **23.** 69—74. 6. Dec. [Sept.] 1880. Zaandam.)

G. Doyer van Cleeff, Ueber die *Farbenveränderungen der Chromoxydsalzlösungen.* Die bekannten Erscheinungen, dass die violetten Lösungen der Chromoxydsalze beim Erwärmen ihre violette Farbe verlieren und grün werden, und dass die grüne Farbe der abgekühlten Lösungen allmälig wieder in eine violette Farbe übergeht, hat man auf verschiedene Weise zu erklären gesucht. Der Vf. zählt die hierüber aufgestellten Ansichten auf und erwähnt namentlich die von Krüger gemachte Annahme, dass die Farbenveränderung die Folge einer Trennung des neutralen Chromoxydsalzes in saure und basische Verbindungen ist, welche Annahme auch später von Siewert im Wesentlichen bestätigt worden ist. Der Vf. hat Siewert's Versuche wiederholt und im Wesentlichen dieselben Resultate erhalten und hat überdies, um noch weitere Beweise für die Richtigkeit der Krüger'schen Hypothese zu erhalten, die Dialyse der violetten und grünen Chromoxydsalzlösungen vorgenommen. Ohne auf die Einzelheiten der Versuche einzugehen, sei hier bemerkt, dass aus den Resultaten der Dialyse auf das unzweifelhafteste hervorgeht, dass das neutrale Chromsulfat beim Erhitzen und auch bei gewöhnlicher Temperatur sich in saure und basische Verbindungen dissociirt. Da die Vermuthung nahe lag, dass die Neigung des neutralen Salzes in violetter Lösung, sich in der genannten Weise zu zerlegen, durch die Anwesenheit irgend eines basischen Körpers verstärkt werden könnte, wie schon Siewert mittheilt, so wurden weitere Versuche ausgeführt, welche ergaben, dass violette Lösungen von Chromsulfat, Chromkalialaun, Chromnitrat und Chromchlorid und die kirschrothe Lösung des Chromoxalates grün gefärbt werden durch Hinzufügung einiger Tropfen von Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Ammoniak, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrocarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydrocarbonat und Ammoniumcarbonat. Ferner (für Chromsulfat und Chromkalialaun) durch Versetzen mit einigen Tropfen einer Lösung von Calciumhydroxyd durch Schütteln mit Magnesiumoxyd oder Chromhydroxyd und längerer Einwirkung von Eisen- und Aluminiumhydroxyd. Endlich für Chromchlorid durch Schütteln mit Chromhydroxyd, Bariumhydroxyd und Bariumcarbonat. Die grüne Farbe, welche durch irgend eins der genannten Reagentien hervorgerufen war, verschwand durch Hinzufügen eines oder einiger Tropfen einer Säure (Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure). Die ursprüngliche violette Farbe trat dann wieder hervor, und zwar unmittelbar, wenn die Berührung mit dem basischen Körper nur kure Zeit gedauert hatte, nach längerer Zeit aber, wenn die Berührung länger gedauert hatte. (Journ. prakt. Chem. **23.** 56—68. 6. Dec. 1880. Zaandam.)

Odin T. Cristensen, Beiträge zur *Chemie der Chromammoniakverbindungen.* Roseochromhydrat, Roseochromchlorid, $Cr_2,10NH_3,Cl_6 + 2H_2O$; Roseochrombromid, $Cr_2,10NH_3,Br_6 + 2H_2O$; Roseochromjodid, $Cr_2,10NH_3,J_6 + 2H_2O$. — Roseochromsulfat, $Cr_2,10NH_3,(SO_4)_3 + 5H_2O$; Roseochromnitrat, $Cr_2,10NH_3,(NO_3)_6 + 2H_2O$; Roseochrom-Platinbromid, $Cr_2,10NH_3,Br_2,2PtBr_6 + 4H_2O$; Roseochromsulfatoplatinchlorid, $Cr_2,10NH_3.(SO_4)_2.PtCl_6$; Roseochromsulfatoplatinbromid, $Cr_2,10NH_3,(SO_4)_2.PtBr_6$; Roseochrom-Quecksilberchlorid, $Cr_2,10NH_3,Cl_6,6HgCl_2 + 4H_2O$; Roseochrombromochromat, $Cr_2,10NH_3,Br_2(CrO_4)_2$. — Roseokobaltferridcyanid, $(Co_2,10NH_3),Fe_2Cy_{12} + 3H_2O$; Roseochromferridcyanid, Roseokobaltkobaltidcyanid, $(Co_2,10NH_3)Co_2Cy_{12} + 3H_2O$; Roseochromkobaltidcyanid, $(Cr_2,10NH_3)Co_2Cy_{12} + 3H_2O$; Roseokobaltchromidcyanid, $(Co_2 10NH_3)Cr_2Cy_{12} + 3H_2O$; Roseochromchromidcyanid, $(Cr_2,10NH_3)Cr_2Cy_{12} + 3H_2O$. — Ueber die Darstellung des Chloropurpureochromchlorides. (Journ. prakt. Chem. **23.** 36—58. 6. Dec. [Sept. 1880.] Kopenhagen.)

4. Organische Chemie.

B. Tollens, Ueber die *spec. Drehung des Rohrzuckers in verschiedenen Lösungsmitteln.* Als Mittel seiner neueren Beobachtungen ergaben sich folgende Zahlen für die spec. Drehung des Rohrzuckers in annähernd 10procent. Lösungen:

Lösungen in	Spec. Drehung (a) 1^{0}_{D}
Wasser	66,667°
Aethylalkohol (und Wasser) . . .	66,827°
Methylalkohol (und Wasser) . . .	68,628°
Aceton (und Wasser)	67,396°

(Ber. Chem. Ges. **13**. 2279—2303. 10. Jan. [13. Dec. 1880.] Göttingen.)

H. Yoshida, Einige Versuche über *Maltose.* Der Vf. hat das spec. Rotationsvermögen der Maltose, die Einwirkung auf FEHLING'sche Flüssigkeit, das Verhalten zu Salpetersäure, zu Chlor und zu Essigsäure bestimmt. (Chem. N. **43**. 29—31. 21. Januar. Tokio, Japan.)

Heinr. Kiliani, *Oxydation von Lactose und Lactonsäure durch Silberoxyd: Darstellung von Lactonsäure.* Lactose giebt bei der Oxydation mit Silberoxyd Oxalsäure, Glykolsäure und Lactonsäure. Wahrscheinlich entsteht zuerst nur Lactonsäure, welche dann weiter zu Glykolsäure oxydirt wird. Ein besonderer Versuch zeigte nämlich, dass sich Lactonsäure gegen Silberoxyd ebenso verhält wie Glykonsäure.

Sehr bequem lässt sich die Lactonsäure darstellen, wenn man eine Auflösung von 1 Thl. Milchzucker in 7—8 Thln. Wasser mit 2 Thln. Brom versetzt und schüttelt, nach vollständigem Verschwinden des Broms mit Silberoxyd sättigt zur Abscheidung der Bromwasserstoffsäure und das entsilberte Filtrat hiervon mit kohlensaurem Cadmium kocht. In der filtrirten, schwach gelben Flüssigkeit bildet sich beim Erkalten sogleich eine reichliche Krystallisation von lactonsaurem Cadmium. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2307—8. 10. Jan. [9. Dec. 1880.] München.)

Heinrich Kiliani, Ueber die *Identität der Arabinose und Lactose.* Der Vf. weisst nach, dass der beim Erhitzen von arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure entstehende krystallisirte Zucker Lactose ist. Es ist somit zwecklos, diesen Zucker mit dem Namen „Arabinose" zu belegen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 10. Jan. [9. Dec. 1880.] München.)

Paul Hepp, Ueber *Oydation des Di- und Trinitrobenzols.* Letzteres wird durch Erwärmen mit Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung ohne merkliche Bildung von Nebenproducten zu Pikrinsäure oxydirt. Da in dieser die Nitrogruppen zweifelsohne symmetrisch gruppirt sind, so muss dem Trinitrobenzol die 1 : 2 : 3 Stellung zukommen. Metadinitrobenzol (Schmelzp. 90—91°) wird theilweise angegriffen, wobei zwei Säuren entstehen; α- und β-Dinitrophenol, dieselben, welche man beim Nitriren des Phenols erhält. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2316—48. 10. Jan. [20. Dec. 1880.] Strassburg.)

Wiley, Ueber das *Drehungsvermögen der Glykose.* Der Vf. giebt an, dass dasselbe durch Erhitzen des Zuckers mit Säuren eine Veränderung um $^1/_2$ p. c. erfährt. Wird dieses Factum nicht berücksichtigt, so bietet es eine Fehlerquelle dar; je stärker die Säure ist, und je länger man das Erhitzen fortsetzt, um so grösser ist die Wirkung. Zugleich aber steigt hiermit die reducirende Wirkung auf Kupferlösung, woraus hervorgeht, dass der untersuchten Glykose Dextrin oder eine andere optisch active Substanz beigemischt war. Vf. hat ferner beobachtet, dass eine Lösung von Glykose, wenn man sie mit Knochenkohle schüttelt, eine bedeutende Verminderung des Rotationsvermögens, welches in einigen Fällen bis zu 10 p. c. gegangen ist, erleidet. (Amer. Chem. Journ. **2**. 277. Oct. 1880. Amer. Ass. of the Adv. of Sc. Boston.)

Ferd. Tiemann und **A. Parrisius,** Ueber *Abkömmlinge des Resorcins.* β-Resorcylsäure aus Umbelliferon und β-Resorcylaldehyd, $C_6H_3(OH)^1(OH)^3(COOH)^4$; Methyläther des Resorcins; Tribrommonomethylresorcin, $C_6HBr_3(OH)^1(OCH_3)^3$; methylresorcinschwefelsaures Kalium, $C_6H_4(OCH_3)^1(OSO_2OKa)^2$; Dimethylresorcin, $C_6H_4(OCH_3)^1(OCH_3)^3$; Dibromdimethylresorcin, $C_6H_2Br_2(OCH_3)^1(OCH_3)^3$; Darstellung von Aldehydabkömmlingen des Monomethylresorcins: o-Methoxyparoxybenzaldehyd, $C_6H_3(COH)^1(OCH_3)^2(OH)^4$; p-Methoxysalicylaldehyd, $(C_6H_3(COH)^1(OH)^2OCH_3)^4$; Methylresorcendialdehyde: α-Methylresorcendialdehyd, $C_6H_2(COH)_2(OH)(OCH_3)$; β-Methylresorcendialdehyd, $C_6H_2(COH)_2(OH)(OCH_3)$; Constitution des β-Resorcylaldehyds, der β-Resorcylsäure und des Umbelliferons; Dimethyl-β-Resorcylaldehyd aus Orthomethoxyparoxybenzaldehyd und β-Resorcylaldehyd, C_6H_3

$(COH)^1(OCH_3)^2(OCH_3)^4$; Constitution des Paramethoxysalicylaldehyds, $C_6H_3(COH)^1(OH)^2(OCH_3)^4$; etwaige Constitution der beiden isomeren Methylresorcendialdehyde: Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd, $C_6H_3(COH)^1(OCH_3)^2(OC_2H_3O)$; Methylabkömmlinge der β-Resorcylsäure; Orthomethoxyparoxybenzoësäure, $C_6H_3(COOH)^1(OCH_3)^2(OH)^4$; p-Methoxysalicylsäure, $C_6H_3(COOH)^1(OH)^2(OCH_3)^4$; Dimethyl-$\beta$-Resorcylsäure, $C_6H_3(COOH)^1(OCH_3)^2(OCH_3)^4$. Nachdem der Vf. die Darstellung und Eigenschaften der vorstehenden Verbindungen beschrieben, giebt er folgende Zusammenstellung, welche die Beziehungen übersichtlich veranschaulichen soll, in denen die Abkömmlinge der β-Resorcylsäure und des β-Resorcylaldehyds zu einander stehen:

β-Resorcylsäure,
$C_6H_3(COOH)^1(OH)^2(OH)^4$
Schmelzp. 204—206°.

p-Methoxysalicylsäure, $C_6H_3(COOH)^1(OH)^2(OCH_3)^4$ Schmelzp. 154°.	o-Methoxyparoxybenzoësäure, $C_6H_3(COOH)^1(OCH_3)^2(OH)^4$

Dimethyl-β-Resorcylsäure,
$C_6H_3(COOH)^1(OCH_3)^2(OCH_3)^4$
Schmelzp. 108°.

β-Resorcylaldehyd,
$C_6H_3(COH)^1(OH)^2(OH)^4$
Schmelzp. 134—135°.

p-Methoxysalicylaldehyd, $C_6H_3(COH)^1(OH)^2(OCH_3)^4$ Schmelzp. 62—63°.	o-Methoxyparoxybenzaldehyd, $C_6H_3(COH)^1(OCH_3)^2(OH)^4$ Schmelzp. 153°.

Acetorthomethoxyparoxybenzaldehyd,
$C_6H_3(COH)^1(OCH_3)^2(OC_2H_3O)^4$
Schmelzp. 86°.

Dimethyl-β-Resorcylaldehyd,
$C_6H_3(COH)^1(OCH_3)^2(OCH_3)^4$
Schmelzp. 68—69°.

Schliesslich giebt der Vf. Bemerkungen über die Constitution der α-Resorcylsäure, $C_6H_3(COOH)^1(OH)^3(OH)^5$; der β-Resorcylsäure, $C_6H_3(COOH)^1(OH)^2(OH)^4$ und der γ-Resorcylsäure, $C_6H_3(COOH)^1(OH)^2(OH)^6$. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2354—81. 10. Jan. [36. Juli 1880.])

C. Loring Jackson und **O. F. Mabery,** Ueber *p-Jodbenzylverbindungen.* Aus *p-Jodbenzylbromid*, $C_6H_4JCH_2Br$, dessen Darstellung früher (Amer. Chem. Journ. **1.** 103) beschrieben worden ist, wurden folgende Substanzen dargestellt: p-Jodbenzylalkohol, $C_6H_4JCH_2OH$, durch Erhitzen des Productes der Einwirkung von Natriumacetat auf das Bromid mit wässerigem Ammoniak auf 160° in geschlossenen Röhren oder durch Kochen des Bromides mit Wasser am Rückflusskühler: weisse seidenglänzende Nadeln, Schmelzp. $71^3/_4$°, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. *p-Jodbenzylacetat.* Konnte nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden. *p-Jodbenzylcyanid*, $C_6H_4JCH_2CN$, durch Kochen des Bromides mit alkoholischem Cyankalium, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol: perlmutterglänzende Tafeln von charakteristischem Geruche, Schmelzp. $50^1/_2$°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. *p-Jodalphatolylsäure*, $C_6H_4JCH_2COOH$, durch Erhitzen des Cyanids mit rauchender Salzsäure auf 100° in geschlossener Röhre: zugespitzte weisse Täfelchen, oft über 2 cm lang, von angenehmem Geruche, Schmelzpunkt 135°, sublimirt bei etwas höherer Temperatur in Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig; wird durch Chromsäuremischung zu p-Jodbenzoësäure oxydirt, ist leicht löslich in wässerigem Ammoniak, doch konnte das Ammoniumsalz nicht in festem Zustande erhalten werden, da dasselbe sich beim Abdampfen zersetzt. Von dieser Säure wurden dargestellt das Ag-, Ba- und Ca-Salz. *p-Jodbenzylsulfocyan* $C_6H_4JCH_2SCN$ durch Kochen von dem Bromid mit alkoholischem Sulfocyankalium: lange, weisse, glänzende Tafeln von unangenehmem Geruche, Schmelzp. $41^1/_4$°, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

p-Jodbenzylamine. Durch alkoholisches Ammoniak wird das Brom aus dem p-Jodbenzylbromid mit grosser Leichtigkeit entfernt. Man braucht in der That nur beide Sub-

stanzen mit einander zu erwärmen, um sofort einen voluminösen weissen Niederschlag zu erhalten, der aus dem secundären und tertiären Amine besteht. Triparajodbenzylamin, $(C_6H_4JCH_2)_3N$, weisse Nadeln von angenehmem Geruche, Schmelzp. 114½°, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Das Chloroplatinat bildet gelbe, in Wasser und Alkohol nahezu unlösliche Nadeln. Diparajodbenzylamin, $(C_6H_4JCH_2)_2NH$, weisse Nadeln mit abgestumpften Enden, Schmelzp. 76°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Von dieser Base wurde das Chlorid, Bromid und Chloroplatinat dargestellt. p-Jodbenzylamin, $C_6H_4JCH_2NH_2$, wird erhalten, wenn man das p-Jodbenzylbromid in einer geschlossenen Röhre mit alkoholischem Ammoniak auf 120° erhitzt und das dadurch entstandene Bromid der primären Base in Wasser löst, mit Natronhydrat versetzt und mit Aether ausschüttelt: es bildet ein Oel, welches Kohlensäure absorbirt und dadurch in eine weisse, krystallinische, bei 113° schmelzende Masse übergeht. Hiervon wurden das Chlorid und das Chloroplatinat dargestellt. (Amer. Chem. Journ. **2.** 250—57. Oct. 1880.)

W. H. Perkin und **W. R. Hodgkinson**, Ueber die *Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenylacetat.* Bei der Untersuchung der Aethersalze fetter Säuren kam es darauf an, die Einwirkung von Benzylchlorid auf Verbindungen dieser Reihe zu studiren. Zu diesem Zwecke wendeten die Vff. zuerst das Aethylacetat an, wobei unter Bildung von Stilben die Reaction wahrscheinlich nach folgender Gleichung verläuft:

$$2CH_3.CO.O.C_2H_5 + 2(C_6H_5CH_2Cl) = \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}{>}O + C_2H_5.O.C_2H_5 + HCl + C_6H_5.CH{:}CH.C_6H_5.$$

Mit Benzylacetat wurde etwas Essigsäureanhydrid erhalten, doch waren die übrigen Producte zu einer eingehenden Untersuchung wenig einladend. Die Vff. richteten ihre Aufmerksamkeit auf die Einwirkung des Phenylacetates, indem sie beide Substanzen am Rückflusskühler einige Tage lang erhitzten. 3 kg eines Gemenges von gleichen Theilen Benzylchlorid und Phenylacetat gaben unter solchen Umständen eine lange fortdauernde Chlorwasserstoffentwicklung, welche nach 14 Tagen beendigt war. Das Product wurde fractionirt; unter 200° destillirten unverändertes Benzylchlorid und Phenylacetat über, dann stieg das Thermometer rasch auf 250°, worauf Zersetzung eintrat. Man setzte deshalb die Destillation in einem nahezu vollständigen Vacuum fort, wodurch bei 255° eine beträchtliche Menge eines schön fluorescirenden Körpers erhalten wurde. Dieses Oel wurde vorsichtig bei gewöhnlichem Luftdrucke rectificirt und zeigte den Siedep. 310—320°. Die Analyse ergab die Formel $C_{25}H_{24}O_3$. Bei der Behandlung mit Alkohol und Kali wurde der Körper leicht verseift und das Product, mit Wasser behandelt, schied ein aufschwimmendes Oel ab, welches nach dem Waschen und Trockenen im Vacuum destillirt wurde und hiernach bei gewöhnlichem Luftdrucke zwischen 290 und 300° siedete. Durch eine Kältemischung konnte das Destillat zum Erstarren gebracht werden und lieferte nach dem Auspressen schöne weisse Krystalle, welche bei 39° schmolzen und die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O$ hatten. Diese Substanz riecht ähnlich wie Zimmtöl und besitzt einen brennenden Geschmack, ist in Wasser unlöslich, in anderen Lösungsmitteln löslich, aber kann nicht hieraus umkrystallisirt werden; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid erleidet sie keine Veränderung; durch Chromsäure in Eisessig wird sie oxydirt unter Bildung harziger Producte. Mit Brom giebt sie ein schönes, krystallinisches Bromid. Vorbehältlich genauerer Feststellung haben die Vff. diese Verbindung als Cinnamylmethylketon $C_6H_5—CH{=}CH—CO.CH_3$ ansehen zu dürfen geglaubt.

Die alkalische Lösung, aus welcher dieses Oel abgeschieden worden war, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und schied darnach ein Oel ab, welches mit Aether ausgeschüttelt und mehrere Male im Vacuum destillirt wurde; das Destillat erstarrte nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche im Aeusseren dem gewöhnlichen Phenol glich. Nach dem Abpressen zeigten die Krystalle den Schmelzp. 80—81° und den Siedepunkt 320—322°. Die Analyse ergab $C_{13}H_{12}O$. Der Körper ist wenig löslich in Wasser, giebt mit Schwefelsäureanhydrid eine Sulfosäure und mit Essigsäureanhydrid ein Acetat, welches nach der Destillation im Vacuum unter gewöhnlichem Drucke bei 315—320° siedet, einen eigenthümlichen Geruch besitzt, unlöslich in Wasser ist und durch Kali leicht verseift wird. Die Analyse ergab $C_{13}H_{11}O(C_2H_3O)$.

Der Körper $C_{13}H_{12}O$, aus welchem das Acetat erhalten wurde, kann durch die Formel des *Benzylphenols* $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ dargestellt werden. Derselbe wurde bereits von Paternò durch directe Einwirkung von Benzylchlorid und Zinkstaub auf Phenol dargestellt. Nach den Angaben dieses Chemikers bildet es weisse Nadeln, schmilzt bei 84° und siedet bei 317°. Die kleine Differenz im Schmelzpunkte lässt sich wohl auf eine geringe Verunreinigung *zurückführen.*

Indem man die rückständige Flüssigkeit, aus welcher das Benzylphenol durch Schwefelsäure abgeschieden war, destillirte, erhielt man ein saures Destillat und aus diesem das Silbersalz CH_3COOAg. Das ursprüngliche Oel enthielt demnach eine Acetylgruppe und wahrscheinlich ein Gemenge von Benzylphenylacetat und dem Körper $C_{10}H_{10}O$.

$$C_{25}H_{24}O_3 = C_{10}H_{10}O + C_6H_5CH_2.C_6H_4.O_2C_2H_3.$$

Die Differenz der Siedepunkte der beiden Körper ist so gering, dass es unmöglich war, sie durch fractionirte Destillation zu trennen. Das Benzylphenylacetat entsteht wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$CH_3.COO.C_6H_5 + Cl.CH_2.C_6H_5 = HCl + CH_3.CO.O.C_6H_4.CH_2.C_6H_5.$$

Der Körper $C_{10}H_{10}O$ ist vielleicht das Product einer secundären Reaction, deren Gleichung noch nicht aufgestellt werden kann.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Phenylacetat. Die Einwirkung der letzteren beiden erfolgt sehr langsam, und deshalb suchten die Vff. sie durch Zusatz von Aluminiumchlorid zu beschleunigen, wobei man $^2/_3$ Acetat und $^1/_3$ Chlorid anwendete. Beim Erwärmen entwichen reichliche Mengen von HCl und zugleich die Dämpfe einer leichtsiedenden Flüssigkeit, welche durch eine Kältemischung condensirt wurde. Die Reaction war in 15—20 Minuten vollendet, und durch Fractioniren erhielt man ein Destillat zwischen 100 und 150°, eine geringe Menge von unangegriffener Substanz bei 200° und zuletzt zwischen 280 und 360° noch eine beträchtliche Fraction. Die niedrig siedende Fraction wurde mit der durch Abkühlen des HCl-Stromes erhaltenen Flüssigkeit gemischt und zeigte nach dem Rectificiren einen Geruch nach Essigsäureanhydrid. Sie wurde mit Wasser erhitzt, wobei sich ein unlösliches Oel abschied. Die wässerige Portion, mit kohlensaurem Silber neutralisirt, schied essigsaures Silber ab und das Oel gab nach dem Trocknen und mehrmaligem Fractioniren über Natrium eine zwischen 110 und 112° siedende Flüssigkeit, welche den Geruch des Toluols besass und auch bei der Analyse Zahlen für die Formel C_7H_8 gab.

Das zwischen 280 und 360° siedende Oel hatte nach mehrmaligem Rectificiren den Siedep. 318—322° und war allem Anscheine nach identisch mit dem Körper $C_{25}H_{24}O_3$, welcher durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenylacetat ohne Mitwirkung von Aluminiumchlorid erhalten worden war. Die Analyse, sowie das Verhalten des Körpers bei der Verseifung bestätigten dies.

Die nächst höhere Fraction, die nahezu fest war, wurde mit etwas Alkohol gemischt, in welchem die Substanz ziemlich unlöslich war, und filtrirt. Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhielt man schöne weisse Krystalle mit blauer Fluorescenz, die bei 213° schmolzen und sich bei der Analyse als *Anthracen* erwiesen. Diese Reaction kann als die leichteste Methode zur Darstellung des Körpers $C_{25}H_{24}O_3$ gelten, obwohl die Reinigung von anhaftendem Anthracen etwas Schwierigkeiten macht.

Die Producte bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die genannten Körper sind: Toluol, Anthracen, Essigsäureanhydrid und die Substanz $C_{25}H_{24}O_3$. Da es möglich war, dass das Toluol und Anthracen aus dem Benzylchlorid allein entstanden sein könnte, so führten die Vff. noch folgende Versuche aus.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzylchlorid. Bei gelindem Erhitzen der beiden Substanzen entweichen grosse Mengen von HCl, und die Flüssigkeit wird dick und schwarz. Beim Fractioniren des Productes erhielt man einen zwischen 100 und 150° siedenden Antheil, worauf das Thermometer rasch bis 360° stieg und ein dickes, braunes Oel überdestillirte. Letzteres setzte beim Abkühlen Krystalle ab. Nach mehreren Destillationen über Natrium gewann die Fraction 100—150° den Siedep. 110—112° und hierdurch, sowie durch die Analyse erwies sich dieselbe als Toluol C_7H_8. Die höhere Fraction gab nach gehöriger Reinigung weisse Krystalle von Anthracen vom Schmelzp. 212—213° deren Natur noch durch die Ueberführung in Anthrachinon bestimmt wurde. Hierdurch ist in der That bewiesen, dass das Auftreten von Toluol und Anthracen bei der Erhitzung des Gemenges von Benzylchlorid und Phenylacetat mit Aluminiumchlorid nur dem ersteren zuzuschreiben ist.

Weber und Zincke haben aus der Einwirkung von Wasser auf Benzylchlorid: Toluol, Benzyltoluol, Anthracen und einen höher siedenden Kohlenwasserstoff erhalten; diese Producte stimmen mit den obigen überein mit Ausnahme des Benzyltoluols, welches die Vff. nicht isoliren konnten, obwohl sie eine grosse Menge öliger, über 360° siedender Körper erhielten.

Die Reaction von Aluminiumchlorid auf Phenylacetat allein ist äusserst heftig und führt zu vollständiger Verkohlung der Substanz unter Entwicklung von Essigsäureanhydrid. (*Journ. Chem. Soc.* **37.** 721—27.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Precht, Ueber die *Bildung des Wasserstoffes in den Stassfurter Kalisalzbergwerken.* Ueber das Auftreten brennbarer Gase hat der Vf. bereis früher (**79.** 393) berichtet und über die Bildung von Wasserstoff die Hypothese aufgestellt, dass dieselbe durch Oxydation von Eisenchlorür nach der Gleichung:

$$6 FeCl_2 + 3 H_2O = 2 Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3 + 6 H$$

geschehen könnte. Diese Hypothese gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch das neuerliche Auffinden von Eisenchlorürchlorkalium (*Douglasit*) im Salzlager. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2326—28. 10. Jan. [8. Dec. 1880.] Neu-Stassfurt.)

Websky, Ueber die *Krystallform des Vanadinits von Córdoba.* (Monatsber. Sept. und Oct. 799—800. [14.*] Oct. 1880.)

7. Analytische Chemie.

A. Bernthsen und **A. Drews,** Ueber die *Titerstellung des Natriumhydrosulfits mittels Indigcarmins,* und die *quantitative Bestimmung des Indigos mittels Hydrosulfit.* (Ber. Chem. Ges. **13.** 2282—85. 10. Jan. [1. Dec. 1880.])

O. Miller, *Phtaleïn als Indicator.* Auf Grund diesbezüglicher Versuche von S. Prochorow und P. Wysocky erklärt Vf. unter Beibringung analytischer Daten reines Phtaleïn entgegen der Behauptung Tumsky's (C.-Bl. 1881. 26) — als einen vorzüglichen Indicator für Acidi- und Alkalimetri, Phtaleïnpapier hingegen in Uebereinstimmung mit T. als für diese Zwecke unbrauchbar. Auch ein ungenügend reines Präparat ist als Indicator nicht zu gebrauchen. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 461—62. Novbr. [3. Novbr.] 1880. Moskau.)

R. H. Chittenden und **H. H. Donaldson,** Ueber die *Nachweisung und Bestimmung von Arsen in organischen Substanzen.* Die Vff. theilen ihre Erfahrungen hierüber mit und beschreiben zuerst die Methode zur vollständigen Extraction des Arsens aus der organischen Substanz, dann den Marsh'schen Apparat und schliesslich den Einfluss der organischen Substanz auf die Abscheidung des Arsens als Arsenwasserstoff. (Amer. Chem. Journ. **2.** 235—44.)

H. Carrington Bolton, *Einwirkung organischer Säuren auf Mineralien.* (Forts. von **80.** 374.) Der Vf. führt eine grosse Menge von Sulfiden, Arseniden, Telluriden, Oxyden, Silicaten und verschiedener anderer Mineralien namentlich auf und beschreibt deren Verhalten zu Citronensäure, sowie zu einer gemischten Lösung von Citronensäure mit Natrium- oder Kaliumnitrat. (Chem. N. **43.** 31—34. 21. Jan.)

Franz Hofmeister, Ueber die *durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen des Harns.* Zum Nachweise des Peptons hat der Vf. in einer früheren Mittheilung die Fällung des angesäuerten Harns mit Phosphorwolframsäure empfohlen. Was dabei fällt, ist jedoch nicht blos Pepton. Der Vf. hat deshalb verschiedene Harne nicht nur von Menschen, sondern auch von Hunden mit Phosphorwolframsäure gefällt und die dadurch entstandenen Niederschläge genauer untersucht, und wenn er auch dabei bisher nur auf bereits bekannte Körper gestossen ist, so glaubt er doch, mit seinen Beobachtungen nicht zurückhalten zu sollen, da dieselben für Nachweis und Darstellung der dabei betheiligten Harnbestandtheile schätzbare Anhaltepunkte bieten. In dem Niederschlage aus Hundeharn wurde gefunden: Kynurensäure und Kreatinin, in dem von Menschenharn Kreatinin und Xanthin; letzteres jedoch nur in geringer Menge. Zum Zwecke des Peptonnachweises im Menschenharn ist das Kreatinin für die Anstellung der Biuretprobe kein Hinderniss. Eine Lösung von Kreatinin nimmt, mit Natronlauge und etwas Kupfersulfat versetzt, eine blaue Farbe an, die jedoch schon auf Zusatz höchst geringer Mengen Pepton der charakteristischen Rosa- oder Violetfärbung Platz macht. Eine Gefahr für den Peptonnachweis droht nur von Seite des im normalen Harn vorkommenden mucinähnlichen Eiweisskörpers, der jedoch in so geringen Mengen vorhanden ist, dass Vf. bei Untersuchung der Phosphorwolframsäureniederschläge weder ihm noch irgend welchen peptonähnlichen Zersetzungsproducten desselben begegnet ist.

Aber noch in anderer Richtung ist das Mitgetheilte für den Nachweis von Pepton von Interesse. Das Kreatinin (ebenso wie die Kynurensäure) wird nämlich nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt. Pepton jedoch giebt unter diesen Verhältnissen noch in grosser Verdünnung Trübung oder Niederschlag. Dieser Umstand lässt sich für die Prüfung von Harn auf Pepton in folgender Weise dienstbar machen. Man fällt den zu prüfenden Harn behufs Entfernung der darin in Spuren vorhandenen *Eiweissstoffe mit* unzureichenden Mengen Bleizuckerlösung und ver-

setzt das Filtrat, das völlig klar sein muss und mit Essigsäure und Ferrocyankalium keine Trübung geben darf, mit ungefähr dem fünften Theile des Volumens conc. Essigsäure und fügt nun eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von phosphorwolframsaurem Natron hinzu. Sofort oder in den ersten 5 Minuten eintretende milchige Trübung deutet auf die Anwesenheit von Pepton hin. Dieselbe tritt schon auf, wenn der Peptongehalt etwas über 0,01 p. c. beträgt. Ist kein Pepton vorhanden, so bleibt der Harn stundenlang, meistens tagelang völlig klar. Natürlich ist das Ausfallen der Reaction in positivem Sinne noch kein genügender Beweis, dass wirklich Pepton vorliegt, und muss dies erst durch nähere Untersuchung erhärtet werden. Demnach dürfte dieselbe als vorläufige Probe für die rasche Orientirung von Nutzen sein. (Ztschr. phys. Chem. **5**. 67—74. 15. Jan. [24. Dec. 1880.] Prag.)

Edwin Johanson, Ueber *Milchuntersuchungen.* Der Vf. hat nach der Methode von F. Schulze verschiedene Milchsorten, die in Dorpat zum Verkauf kommen, analysirt und giebt die Resultate. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20**. 4—9. 4. Jan.)

F. König, Ueber den *Nachweis von Fuchsin im Weine.* Diese Methode gründet sich auf die Fixirung des Farbstoffes auf Wolle, die Zerstörung der Wollfaser durch Kalilauge und auf das Ausschütteln des Rosanilin aus der alkalischen Flüssigkeit mit Aether. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2263—64. 10. Jan. [2. Dec. 1880.] Oenol. Vers.-Stat. Asti.)

Kleine Mittheilungen.

Allgemeine Geschichte des Zinns, von E. Reyer. Im Altindischen heisst das Zinn Naga, im Zend (persisch) Aonya, jüdisch Anak, äthiopisch Naak*.

Die Uebereinstimmung dieser Ausdrücke beweist die weite Verbreitung des Metalles von einem Productionscentrum aus und es liegt wohl nahe, die unerschöpflichen hinterindischen Zinnwäschen als diese Quelle zu bezeichnen. Von dort aus dürfte das Zinn und seine Bezeichnung über Asien und Ostafrika verbreitet worden sein.

Neben diesen uralten Bezeichnungen herrscht im Zeitraum 1000 vor Chr. bis in die ersten Jahrhunderte nach Chr. im Gebiete der Mittelmeerländer das Wort Kassiteros.

Homer kennt das Zinn unter diesem Namen (Philipps stellt die bez. Quellen zusammen, Americ. J. 1849, **8**. 98) und die Römer haben denselben Ausdruck gebraucht. Woher das Wort stammt, ist unbekannt. Wahrscheinlich ist es aber wohl, dass die Phönicier, welche in jenen Zeiten den Handel beherrschten, die weite Verbreitung der Bezeichnung bewirkt haben.

Sie traten je nach Gelegenheit als Händler oder Seeräuber auf und brachten die Schätze Europas und Asiens zum Tausch. Unter Anderem verführten sie auch Zinn von Spanien und Britannien. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sie den in den Mittelmeerländern gebräuchlichen Namen Kassiteros auch nach Indien brachten. Wenigstens ist gewiss, dass man den besagten Namen seit den letzten Jahrhunderten vor Chr. in indischen Schriften als „Kastira" gebraucht findet**, während in allen älteren Schriften, wie gesagt, der einheimische Name Naga vorkommt.

Für den Welthandel in ältester Zeit war wohl das indische Zinn am wichtigsten. Ganz bedeutend müssen die Mengen des Metalles gewesen sein, welche für die Broncebereitung der asiatischen Culturstaaten nöthig waren.

China bezog sein Zinn zum Theil aus dieser Quelle, zum Theil aber auch aus den eigenen Zinnbergwerken in den an Hinterindien anstossenden Provinzen.

Die chinesische Bronce-Industrie blühte in den Zeiträumen von 1800 bis 1500 und 1100 bis 900 vor Chr. (v. Richthofen: China, 1877, I., 369.) Nicht minder alt dürfte die indische Bronce-Industrie sein.

Münzen, Vasen, Glocken, Spiegel und andere Gegenstände der Kunstindustrie wurden in so grosser Menge verfertigt und ist der Gebrauch von überzinnten Küchengeräthen so allgemein, dass man mit Recht auf eine grossartige Zinnproduction schliesst.

Europa, welches in allen Zeiten wohl ausschliesslich englisches und spanisches Zinn verar-

* Diese Angaben verdanke ich Herrn Prof. Reinisch. Viele der linguistischen Daten, welche man in älteren Werken findet, sind falsch, indem mehrfach Blei, Blech, Zinn u. s. f. verwechselt wurden.

** Böthlingk (Sanskritlexikon) hält dafür, dass die Inder diesen Ausdruck entlehnt haben. Es ist keine seltene Erscheinung, dass die Kaufleute durch ihre Bezeichnungen die älteren und *einheimischen Worte* verdrängt haben.

beitete, dürfte damals eine kaum nennenswerthe Production und eine barbarische Industrie besessen haben.

Leider habe ich über die indische Zinnproduction jener früheren Zeiten nichts erfahren können und muss mich überhaupt auch in Betreff Europas auf folgende wenige Bemerkungen beschränken:

Die Phönicier beherrschten, wie gesagt, seit ältester Zeit den europäischen Handel. Sie brachten das Zinn von Spanien und England. Der Hauptstapelplatz war Cadix in Spanien, eine Stadt, welche, etwa 1000 Jahre vor unserer Zeitrechnung gegründet, bald eine grosse Bedeutung gewann.

Es ist wahrscheinlich, dass die Phönicier auch Egypten mit Zinn versorgten, denn dieses uralte Culturland hielt sich fern von Handel und Bergbau. Was sie an Metallen brauchten, bezogen sie seit ältester Zeit durch die asiatischen Handelsvölker. Erst in den nächsten Jahrhunderten nach Chr. treten sie selbst vom rothen Meere aus mit Indien in Beziehung.

In die ersten Jahrhunderte nach Chr. fällt die Blüthe des äthiopischen Reiches (des christlichen Abessinien); der Verkehr mit Indien wurde nunmehr durch dieses Volk vermittelt. Später traten die Araber in Handelsverbindung mit Indien.

Die Abessinier gebrauchten die indische Bezeichnung Naak; die Araber (Ueber den Welthandel der Araber vergl. v. Kremer, Culturgeschichte des Orientes 1877. II. 274 f.) aber behielten den mediterranen Namen Kestir bei.

Nachdem die Römer Herren Spaniens geworden, verloren die Phönicier den Zinnhandel.

Neben Spanien trat auch England als Zinnproducent auf. Cäsar spricht schon von dem Plumbum album, welches man von Britannien bringe und Diodorus Siculus berichtet, man fände dort das Erz im Gesteine. Das ausgeschmolzene Metall werde in Barren nach Iktis (d. i. Vectis = Insel Wight) dann nach Gallien gebracht und durch dieses Land auf Pferden bis an die Rhone transportirt (Diodor., Lib. V., Cap. 2). Marseille war der Stapelplatz und gewann für den Zinnhandel bald dieselbe Bedeutung, welche ehedem Cadix besessen.

Das Zinn wurde nach Italien und wohl auch weiter nach dem Oriente gebracht.

Das reine Metall fand nur Verwendung zum Verzinnen des Kupfers (Plinius rühmt die Geschicklichkeit der Gallier in dieser Kunst), zur Darstellung von Gefässen und mitunter als Münzmetall (Polyt. Revew., 1877. 288). Die Legirungen von Zinn und Kupfer dienten zum Gusse von Statuen, zu Waffen, Münzen und Spiegeln.

Es liegt Grund vor, anzunehmen, dass diese Legirungen in alter Zeit nicht durch Mengung der Metalle, sondern durch vereinte Verhüttung der Erze dargestellt wurden. Wahrscheinlich verschmolz man kiesige Kupfererze vermengt mit Zinngraupen *.

Die Bezugsquellen des Zinns blieben nach wie vor unverändert Spanien und Cornwall. Dass das letztere Land in den ersteren Jahrhunderten nach Chr. den Markt beherrscht haben muss, ist aus der Thatsache ersichtlich, dass im 4. Jahrh. n. Chr. statt des lateinischen „Plumbum album" der Ausdruck Istaen (wällisch) oder Stean (cornwällisch), lateinisch stannum zur Herrschaft kam **.

Die Völkerwanderung mag den besagten Handel auf kurze Zeit unterdrückt haben. Aber gewiss nicht lange, denn Marseille blieb in den folgenden Jahrhunderten eine sehr blühende Handelsstadt.

Ueberdies trat jetzt zu den alten Verwendungsarten des Zinns noch eine neue: zum Glockenguss.

Diese alte indische Erfindung dürfte wohl schon früh ihren Weg nach Byzanz gefunden haben. Im 6. Jahrhundert treffen wir sie bereits in Italien ***, und zwar im Dienste des christlichen Cultus. In den folgenden Jahrhunderten wurde diese Einrichtung immer allgemeiner, und es war ein Stolz der Gemeinden und Klöster besonders grosse Glocken zu besitzen. Diese Thatsache berechtigt gewiss zu der Annahme, dass die Zinnproduction und der Handel mit diesem Metalle während des Mittelalters einen bedeutenden Aufschwung genommen haben muss.

Marseille wurde im Laufe der Zeit durch andere Handelsstädte verdrängt. Cöln stand schon seit den Zeiten Wilhelm des Eroberers mit England in Verbindung und Brügge beherrschte im 12. und 13. Jahrhunderte den westeuropäischen Markt, mithin auch den Zinnverkehr.

Im frühen Mittelalter scheint Devon die grösste Zinnproduction gehabt zu haben. Noch um das Jahr 1200 ist die Production Cornwalls viel geringer als jene Devons (weil in Devon reiche Wäschen bestanden). Im folgenden Jahrhundertete tragen aber bereits die cornwällischen Berg-

---

* Wibel, Cultur der Broncezeit, 1865. In gleicher Weise wurde ja auch bis zu Ende des Mittelalters die goldfarbige Bronce (Messingbronce) nicht durch Zusatz von Zink, sondern von Galmei dargestellt. Bibra, 157.

** Aus derselben Quelle stammen die Worte Zinn, tin, etain.

*** Die erste grosse Kirchenglocke wurde in Campanien gegossen; daher der lateinische Ausdruck der Glocke = *campana*.

werke den Sieg über die devonischen Wäschen davon. Seither und bis heute herrscht Cornwall, während die Production Devons rasch bis auf eine unbedeutende Summe herabsinkt.

Um 1300 zahlten die Berg- und Hüttenleute in Cornwall etwa 40 p. c. der Rohproduction als Abgabe an den Landesherrn; 1480 werden 20 p. c. an den Landesherrn und 20 p. c. an den Grundbesitzer entrichtet; 1600 10 p. c. an den Landesherrn, 20 p. c. an den Grundherrn; 1750 6 p. c. an den Landesherrn, 12 bis 10 p. c. an den Grundherrn. 1830 5 bis 4 p. c. an den Landesherrn, 7 bis 5 p. c. an den Grundbesitzer. Seit 1838 ist die erstere Steuer ganz aufgehoben.

Das Metall wurde in den letzten Jahrhunderten des Mittelalters von England auf den Markt von Brügge gebracht und hier durch die italienischen und deutschen Kaufherren abgeholt.

Der Hauptweg ging nach wie vor über das Land nach Italien. Doch wurde seit dem 14. Jahrhunderte auch der Seeweg durch die Schiffe der italienischen Städte befahren. Diese vermittelten dann weiter den Handel mit den Ländern des Mittelmeeres, insbesondere mit dem Orient (Constantinopel und Alexandrien).

In diese Zeit fällt die erste Blüthezeit von Graupen in Böhmen, und es darf wohl angenommen werden, dass das englische Zinn während des ganzen 14. Jahrhunderts auf den deutschen Märkten durch den neuen Rivalen gedrückt wurde. Seit dem 12. Jahrhunderte war Graupen bekannt. Im 13. Jahrhunderte liefert auch Schönfeld viel Zinn, und es ist wahrscheinlich, dass Cöln, welches damals den Handel mit Böhmen vorzugsweise beherrschte, nicht wenig böhmisches Zinn auf den Markt gebracht habe. Im Jahre 1241 erwähnt bereits eine englische Schrift die guten und reichen böhmischen Erze.

Während des ganzen 14. Jahrhunderts schütten Graupen und Schönfeld reichlich. Kaufherren von Nürnberg, Augsburg und Cöln vermittelten einen lebhaften Verkehr mit Böhmen. Das böhmische Zinn wurde zum Theil in Barren nach Deutschland geführt, zum Theil in Böhmen selbst verarbeitet. In der Schmelzhütte am Teinhof zu Prag waren geschickte venetianische und lombardische Zinngiesser beschäftigt (Schlesinger: Geschichte Böhmens, 1869, 286). Sie fertigten insbesondere Teller, Schüsseln und Kirchengeräthe.

Zu Ende des Mittelalters muss die Production des Zinns bedeutend gestiegen sein, denn die Broncekanonen*, welche nun mehr und mehr Anwendung fanden, verlangten viel Metall.

Ueberdies wurde die Verwendung des Zinns zur Herstellung von Tafelgeschirr in Italien und Deutschland volksthümlich.

In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts nahm die Zinnproduction in Böhmen und Sachsen einen grossen Aufschwung. Zahlreiche neue Bergwerke wurden erschürft. Viele Capitalisten wendeten sich dem vielversprechenden Bergbau zu.

Altenberg ist seit der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts bekannt. In den ersten Decennien schütten die Wäschen daselbst 5000 bis 8000 Ctr. jährlich.

In demselben Masse wie die Wäschen von Schönfeld abnehmen, blüht das Bergwerk von Schlackenwald auf. Beide Städte (zusammen) haben in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts wiederholt zwischen 10000 und 15000 Ctr. Zinn producirt.

Die alten Seifen von Graupen, Schönfeld und Schlackenwald, Ehrenfriedersdorf und Geyer wurden wiederholt umgearbeitet, überdies kommen neue Wäschen auf zu Eibenstock, Platten, Gottesgab, Abertam, Hengstererben etc. Bald fangen an diesen neuen Fundplätzen auch die Bergwerksarbeiten an. Platten baut binnen weniger Jahre (bis 1546) 12 Schmelzhütten.

In Sachsen sind zu derselben Zeit (1550) Altenberg und Ehrenfriedersdorf die Hauptproducenten.

Die Gesteine werden in Böhmen und Sachsen allerwärts entweder durch Sprengkeil oder durch Feuersetzen gewonnen. Zum Zerkleinern der Erzgesteine dienten noch zu Ende des 15. Jahrhunderts Mörser und Handmühlen. Dann wurde in Sieben gewaschen. Seit Anfang des 16. Jahrhunderts kommen die Pochwerke auf. Die Aufbereitung wird in Planherden und Schlämmgräben besorgt. Der Schlich wird geröstet. Unreines Zinn wird ausgesaigert (Agricola, vom Bergwerke, und Mathesius, Sarepta).

In Italien wurden im 16. Jahrhunderte neue Verwendungsarten des Zinns entdeckt: Zinnfolie als Spiegelbeleg, Zinnglasur (für Kochgeschirre und Majolica) und Zinnemail (für die Metallwaaren).

Und bald wurde das Zinn auch in der Färberei unentbehrlich durch die Entdeckung der Eigenschaften des Zinnsalzes.

Libavius (Praxis Alchym., 1605) stellte zuerst durch Destillation von Zinn mit Sublimat das rauchende Chlorzinn (Spiritus fumans Libavii) her.

---

* Bei den Arabern waren Broncekanonen schon im Jahre 1131 in Gebrauch. Von Spanien aus kamen sie nach den Niederlanden und England. E. v. Bibra: Die Broncen der alten Völker, 1869, 191. Kanonenmetall bereitete man zu Ende des Mittelalters zumeist mit 10 p. c., *Glockenmetall* mit 20 p. c. Zinn.

Drebbel entdeckte die Wichtigkeit dieser Verbindung für die Färberei und fand zugleich eine einfache Methode, das Zinnsalz zu gewinnen. Er hatte ein Cochenille-Extract vor seinem Fenster stehen. Durch Zufall spritzte etwas Königswasser auf das in Zinn gefasste Fenster und einige Tropfen dieser Flüssigkeit kamen in die Cochenillelösung. Das Chlorzinn bewirkte eine hochrothe Umfärbung. Der tüchtige Chemiker ruhte nicht, bis er die Ursache dieser Färbung und auch die Darstellung des Zinnsalzes durch Lösung von Zinn in Königswasser fand (1630). Die wichtige Entdeckung fand rasch ihren Weg über Deutschland nach England und Frankreich (Beckmann, Geschichte der Erfindungen, 1792, III., 43. Neuere Literatur giebt Kerl, Rep. der techn. Lit. 1873. II. 635 und 1878. II. 1426).

Die ersten Decennien des 17. Jahrhunderts sind für die Weltgeschichte des Zinns von grosser Bedeutung.

In Böhmen und Sachsen sind Schlackenwald, Platten und Altenberg bis zum Beginne des 30 jährigen Krieges sehr productiv. Der Krieg aber hat mindestens für ein halbes Jahrhundert fast alle Bergwerke gelähmt.

In Cornwall herrscht um dieselbe Zeit vierstündige Arbeitszeit. Während die Gesteine in Böhmen und Sachsen nur zum Theil durch Schlägel und Eisen (Sprengkeil), zum grösseren Theile aber durch Feuersetzen gewonnen werden, wendet man in England ausschliesslich die Sprengung durch Keile (welche in einen Schramm oder in ein Bohrloch eingetrieben werden) an.

Deutsche Bergleute werden nach England berufen und verbessern dort die Förderung, Wasserhaltung, Aufbereitung und Verhüttung. Becher lehrt die Verschmelzung der Erze mittels Steinkohle im Reverberirofen, wodurch die englische Production wesentlich gefördert wird.

Während des 30 jährigen Krieges hebt sich der englische Bergbau in dem Maasse, als der deutsche niedergeht.

Indien und China produciren und consumiren nach wie vor colossale Mengen von Zinn. Die Holländer, welche im 17. Jahrhunderte die Spanier und Portugiesen aus Ostindien verdrängen, vermitteln einen Theil des Zinnhandels.

Trotz des grossen Aufschwunges der englischen Zinnproduction dürfte doch selbst noch zu Anfang des vorigen Jahrhunderts die Zinnproduction der asiatischen Culturstaaten wohl zehn Mal grösser gewesen sein als jene Europas.

Cornwall beherrschte damals mit seiner Jahresproduction von etwa 1000 t den europäischen Markt. Das Sprengen wird um dieselbe Zeit durch deutsche Bergleute in England eingeführt.

Böhmens und Sachsens Production hebt sich und erlebt im Laufe des 18. Jahrhunderts eine anhaltende Blüthe; in unserem Jahrhunderte aber sterben fast alle Zinnbergwerke Mittel-Europas.

Um die Mitte des vorigen Jahrhunderts wird in Cornwall das Tantièmengeding gebräuchlich. Statt der durch Pferde- oder Wasserkraft getriebenen Pumpwerke wird Newcomen's Feuermaschine eingeführt. In den Siebziger Jahren wird diese durch Watt's Dampfmaschine ersetzt.

Ende des 18. Jahrhunderts producirt Cornwall bereits jährlich über 3000 t Zinn. In den Zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts wird daselbst achtstündige Arbeitszeit gebräuchlich. Dampfpochwerke werden im Jahre 1828 eingerichtet. Einige alte Wäschen werden in England und Sachsen wieder aufgenommen.

Siam und Malakka produciren zu Ende des vorigen Jahrhunderts über 1500 t jährlich. Junk Ceylon (bei Malakka) giebt 200 bis 500 t Waschzinn.

Der Zinnpreis, welcher 1650 bis 1750 in England auf etwa 65 Pfd. St. gestanden, steigt bis zum Ende des 18. Jahrhunderts bis auf 90 Pfd. St.

Seit 1842 werden round bouddles statt des Planherdes gebräuchlich. 1842 wird die erste Fahrkunst errichtet (seit dem Jahre 1833 bestanden derartige Einrichtungen bereits am Harz).

Seit den Vierziger Jahren wird Eisen und Kupfer durch Salzsäure extrahirt.

Malakka producirt von 1820 bis 1860 jährlich etwa 2000 t. In den Sechziger Jahren wird die Production grossartig gesteigert. England allein bezieht in diesem Decennium von dort jährlich 5480 t.

Seit Ende des vorigen Jahrhunderts hat man bei zunehmender Tiefe der Gruben von Cornwall ein Ueberwiegen der Kupferproduction beobachtet. Seit den Vierziger Jahren ist das Zinn bei fort und fort zunehmender Tiefe wieder zur Herrschaft gekommen. Die Zinnproduction beträgt seitdem über 8000 t pro Jahr.

In den Fünfziger Jahren wird zu Schlackenwald behufs Entgraupen das Trommelsieb eingeführt. Der Schlich wird mit Kochsalz geröstet.

In England wird dieselbe Methode angewendet. Seit 1858 röstet man mit Soda. Das sich bildende Wolframsalz wird als Nebenproduct in Handel gebracht. Es dient in der Färberei und zum Tränken feuergefährlicher Gegenstände (Kleider, Coulissen etc.).

Banka producirte im vorigen Jahrhundert über 3000 t Zinn. In den ersten Decennien unseres Jahrhundertes fällt die Production auf die Hälfte. In den Fünfziger Jahren erfolgt der höchste Aufschwung (5000 t pro Jahr). Seitdem tritt wieder eine Abnahme der Production ein.

Seit den Sechziger Jahren unseres Jahrhunderts liefert Bilitong jährlich über 1000 t, in den Siebziger Jahren bis 4000 t pro Jahr.

Peru, Chile, Bolivia und Holländisch-Java importiren in den letzten drei Decennien jährlich je 50—200 t Zinn nach England.

In den Vereinigten Staaten wird an vielen Stellen Zinnerz erschürft, doch scheint es sich selten in abbauwürdiger Menge zu finden.

Seit 1853 werden in Australien (Victoria und New-Süd-Wales) Zinnwäschen ausgebeutet, Tasmanien liefert seit 1873 Zinn.

In den Siebziger Jahren werden in Australien wesentliche Verbesserungen der Aufbereitung eingeführt. Die langen Dürren zwingen zur Anlage mächtiger Teiche und zu kluger Wasser-Oeconomie.

Die europäischen Arbeiter werden durch die chinesischen Wäscher verdrängt. Die englische Regierung reducirt die chinesische Einwanderung durch Auflegung einer sehr hohen Kopfsteuer.

Die Production Australiens hat sich in den Jahren 1874 bis 1877 zwischen 10 000 und 15 000 t pro Jahr bewegt. Tasmanien producirt 3000 bis 5000 t, England 10 000 t, Malakka 10 000 t pro Jahr.

Die Verwendung des Zinns hat in den letzten zwei Jahrhunderten sich vermehrt und vermannigfacht.

Seit Anfang des 17. Jahrhunderts kommt in Böhmen und Sachsen das Verzinnen des Eisens allgemein in Aufnahme. Schon Agricola, (De natura fossilum [Anfang des 16. Jahrhunderts]), kennt die Methode, das Eisen durch Beizen in Essig und Salmiak und durch Baden in flüssigem Zinn zu überzinnen. Doch scheint zu seiner Zeit wenig Gebrauch von der Erfindung gemacht worden zu sein. Erst um das Jahr 1620 blüht dieser Industriezweig auf. 1670 wird er in England eingeführt, dann in Frankreich.

Sehr viele Artikel aber wurden nach wie vor ganz aus Zinn gefertigt und es gewann dieser Industriezweig während des 18. Jahrhunderts in Deutschland, Frankreich und England eine ausserordentliche Bedeutung. Salmon zeichnet in seinem Prachtwerke über Zinngiesserei die Arbeitsmethoden und Gegenstände und wir ersehen aus den Tafeln, dass Tafelgeschirr, Gabeln und Löffel, Krüge und Kannen, Kandelaber und Lampen, chirurgische und chemische Apparate, Kessel zur Scharlachfärberei u. s. f. in mannigfaltiger Form zu Markt gebracht werden (Art du potier d'étain 1788.)

In England bestand im vorigen und noch zu Anfang dieses Jahrhunderts viel elendes Zinnkleingewerbe. Eine herabgekommene Classe von Menschen beschäftigte sich mit dem Verfertigen der Zinngeschirre und mit Verzinnen. Erst in den letzten drei oder vier Decennien unseres Jahrhunderts haben Capital und Unternehmungsgeist sich dieses Gewerbes bemächtigt.

Griffith hat in den Vierziger Jahren die Verfertigung der Zinngeschirre aus einem Stücke zur Vollendung gebracht. Diese Industrie kam besonders in Frankreich zu grosser Entwicklung seit den Fünfziger Jahren. Statt der Stosspressen, welche sehr viel Ausschuss lieferten, wurde die langsame Pressung eingeführt. Derzeit haben die Artikel aus gepresstem, verzinnten Eisenblech im praktischen Leben fast alle Mitbewerber verdrängt. Sie vereinen Billigkeit und Härte des Eisens mit der werthvollen Reinlichkeit des Zinns (Kannen, Tassen, Badeeinrichtungen) (Iron, 1874, 779 und 1875, 163.)

Amerika (New-York und Boston) concurrirt mit Erfolg. Im Jahre 1876 gelang es in Boston, dichte Büchsen aus einem Stück mit Falz und ohne Loth herzustellen (Iron, 1876, **8.** 622).

Zinnblech wird seit langer Zeit in grosser Masse in England erzeugt. Zwei Drittel der collossalen Production wurden in den Fünfziger Jahren exportirt — grösstentheils nach den Vereinigten Staaten (Whitney, Metallic Wealth, 1854, 214).

Ein interessantes Moment in der Geschichte des Zinns ist die Verwerthung der Abfälle.

In den Klempnerwerkstätten, Conserven- und Knopffabriken fallen nämlich etwa 6 p. c. des Bleches als Abschnitte weg. Man bemüht sich, diese Abfälle, welche pro 1 qm 140 g Zinn tragen, zu Gute zu machen.

Schmuck patentirte im Jahre 1848 mehrere Methoden (Polyt. Journ., **113.** 373).

Im Jahre 1854 patentirte Higgins folgendes Verfahren:

Auflösung des Zinns in Salzsäure (mit Zusatz von etwas Salpeter). Darauf Fällung durch Kalk.

Philipp's Methode, peruanisches Zinn zu reinigen, ist in der Folge auch mehrfach zur Zugutemachung der Blechabfälle verwerthet worden.

Das Verfahren ist folgendes. Man erwärmt das unreine granulirte Metall mit Salzsäure. Das Zinn geht in Lösung, während, wenn Zinn im Ueberschusse vorhanden ist, alles Wolfram, Antimon und Arsen (5 bis 10 p. c.) ungelöst bleibt. In die gereinigte Lösung stellt man Zinkplatten ein. Das Zinn schlägt sich rein nieder. Aus der Zinklösung wird Zinkweiss durch Kalkmilch niedergeschlagen (Phillip's, Moniteur industriel, 1854; Polyt. Centralbl. 1854, 1401).

Jacobson löst das Zinn durch Natronlauge. Das Salz wird in der Färberei verwendet (Chem. Centralbl. 1857, Nr. 15).

Parkes löst das Zinn durch concentrirte Schwefelsäure (Polyt. Centralbl. 1858, 137).

A. Ott (New-York) wendet seit 1870 Salzsäure mit etwas Salpetersäure an. Dann wird Blei, endlich Zinn gefällt. Das Eisen wird im Puddelofen verarbeitet (Engin. and Mining Journ.,

New-York, 1871, **12.** 241). OTT rechnet jährlich auf diese Weise aus 10 000 t Abschnitten 500 t Zinn zu gewinnen (?) (Engin. und Mining Journ., New-York, 1872, **14.** 212).

KÜNZEL kocht die Schnitzel in mit etwas Salpetersäure angesäuertem Wasser aus. Das Zinn wird durch Zink ausgefällt; der Zinnschwamm wird gewaschen, in Salzsäure gelöst und als Färbesalz in Handel gebracht. KÜNZEL verarbeitete in dieser Weise im Jahre 1869 über 400 t Abfälle, welche er zum grössten Theile aus den Conservefabriken von Nantes und Paris bezog. (B.- und H.-Z. 1874. 57.)

In Frankreich wurde diese Methode etwas abgeändert, indem man statt der flüssigen Salzsäure gasige Säure anwendete (B.- und H.-Z. 1874. 329.).

Zum Schlusse haben wir noch über die neueste wichtige Verwendung des Zinns, über Phosphorbronce, zu berichten.

Beim Schmelzen der Bronce wirkt die Aufnahme von Sauerstoff sehr nachtheilig. Der Guss wird durch vertheiltes Zinnoxydul brüchig.* Durch Umrühren mit Holz oder durch Beisatz von etwas Zink hat man ehedem die Oxydation zu beschränken gesucht. Seit einem Decennium aber hat man dies viel vollständiger durch Zusatz von etwas Phosphor zu erreichen gewusst. Dieser Zusatz vermehrt die Dichtigkeit, Festigkeit und Elasticität der Bronce ausserordentlich und ertheilt der Legirung überdies eine schöne goldige Farbe. Geschütze, Statuen, Ornamente und Zapfenlager werden mit bestem Erfolge aus Phosphorbronce gegossen (Pol. J. **200.** 379.)

KÜNZEL (Dresden) patentirte als Lagermetall eine Legirung von $^1/_2$ bis 3 Gewthln. Phosphor, 4 bis 15 Blei, 4 bis 15 Zinn, Kupfer bis zur Ergänzung auf 100 (D. Ind.-Ztg. 1873. 265). SCHILLER und LEWALD (Graupen) stellen 2 Sorten Phosphorbronce (mit $2^1/_2$ und 5 p. c. Phosphor) dar. Der Absatz des Artikels nimmt fort und fort zu.

Fassen wir die Angaben über Erzeugung und Verbrauch zusammen, so erhalten wir das folgende Ergebniss:

Die Hauptproducenten sind: Australien (mit 10 000 bis 15 000 t Jahresproduction), England (10 000 t), Straits (d. i. Malakka und Inseln ohne Banka und Bilitong) (10 000 t), Banka und Bilitong (9000 bis 7000 t), Tasmanien (3000 bis 5000 t).

China's Production ist unbekannt, doch lässt sich vermuthen, dass sie vor Kurzem doch mindestens 5000 t pro Jahr betragen habe**.

Die gesammte Weltproduction beläuft sich demnach mindestens auf 40 000 bis 50 000 t pro Jahr.

China, Indien, der Orient, die Vereinigten Staaten, England und Frankreich sind die bedeutendsten Consumenten.

Die Hauptmasse der Production wird in Asien zur Verzinnung des Kupfers, in Europa und Amerika auf Weissblechwaare verarbeitet. Weniger Stoff dürften die Legirungen (Bronce und Weismetall) beanspruchen. (Oest. Ztschr. **28.** Sep.-Abdr. vom Vf. mitgetheilt.)

Salicylsäure zur Conservirung der Schlempe, von F. v. HEYDEN. Die vielerlei Beschwerden des Viehes infolge von Fütterung mit Schlempe beruhen zumeist auf den darin sich bildenden Gährungskörpern und kleinsten Pilzen. Letztere kommen auch auf dem grünen Klee vor. In feuchtem Heu soll sich sogar eine dem gefährlichen Bacillus anthracis verwandte Bacterie entwickeln. Die beste, zugleich unschädliche Waffe gegen solche niedere Organismen ist die Salicylsäure. Wird stets auf 50 l anverdünnter Schlempe pro Stück Vieh 1 g Salicylsäure gegeben, so werden dadurch alle Anfälle von Aufblähung vermieden. Schlempefütterung hat oft auch Pilzbildung in der Scheide zur Folge, welches durch Einspritzung von lauer Lösung von $^1/_2$ g Salicylsäurepulver in $^1/_2$ l Wasser beseitigt wird. In heissem Wasser löst sich Salicylsäure rasch. Erhält eine Kuh täglich im Saufen 1 g Salicylsäurepulver gelöst, so wird sie für Seuchen, wie Milzbrand etc. unempfänglich bleiben, auch keinen Durchfall infolge der im Futter aufgenommenen Fermente erleiden, was bei hochtragenden Kühen wichtig ist, um das Verkalben zu vermeiden. Saugkälber von Salicylwasser saufenden Kühen bleiben auch vor Diarrhöe verschont. (SCHEIBLERS Zschr. f. Rübenzucker-Ind. 247; Ind.-Bl. **18.** 22. 22. Jan.)

Ueber Conservirung und Zusammensetzung des Hopfens; 1. *Apparat zum Schwefeln des Hopfens,* nach HÜNERKOPF und Sohn. (D. P. 10217. 13. December 1879.) —

---

* Der Gehalt von Zinnoxydul in Zinn oder Bronce wird durch Auflösung der zerfeilten Substanz in Eisenchlorid geprüft. Alle Metalle lösen sich in Eisenchlorid, während das Eisenchlorid zu Chlorür wird. Zinnoxydul, Wolfram und Molybdän (beide als Säurehydrate) bleiben ungelöst. Beide letztgenannten Körper, welche weisse Flocken darstellen, werden durch Ammoniak gelöst. Zinnoxydul als dunkles Pulver bleibt ungelöst (Oesterr. Z. f. B.- u. Hüttenw. 1878).

** In den letzten Jahren dürfte die chinesische Production stark zurückgegangen sein; die Chinesen importiren dafür jetzt das billige ausländische Waschzinn massenhaft (ungefähr 10 000 t) pro Jahr).

2. Beseitigung der überschüssigen schwefligen Säure in Hopfendarren, von K. WEBER in Fürth. (D. P. 11082. 8. Jan. 1880). — 3. A. OTT, Untersuchung des Hopfens (Ztschr. f. das ges. Brauwesen, 1880. 201.) (Pol. J. **238.** 477—81. Ende Dec. 1880.)

Flüssiger Stärkeglanz. Ein sehr schöner empfehlenswerther Stärkeglanz wird durch folgende Emulsion erzielt: 1 Thl. Wallrath, 1 Thl. Gummi arabicum, 1 Thl. Borax, $2^1/_2$ Thle. Glycerin, $24^1/_2$ Thle. Wasser. Hiervon sind 3 Theelöffel voll auf ungefähr $^1/_4$ Pfd. gekochten Stärkeschleim zu nehmen. (Pharm. Centralh. **2.** 25. 13. Jan.)

Untersuchung von Schriftstücken, von W. THOMSON. Um die Fälschung einer Unterschrift, Zahl, eines Namens u. dgl. in Schriftstücken nachzuweisen, empfiehlt Vf. die Gleichartigkeit der Tinten zu prüfen. Zu diesem Zwecke soll man die Schriftzüge nacheinander behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, starker Salzsäure, verdünnter Salpetersäure, einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure mit Natronlauge, mit einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung, einer Lösung von Chlorkalk, von Zinnchlorür und Zinnchlorid. (Chem. N. **42.** 32. Juli. 1880; Pol. J. **238.** 499. Ende Dec. 1880.)

Ueber Gasfeuerungen, von ALBERT PÜTSCH. Ueber diesen Gegenstand liegen zwei wichtige Abhandlungen in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1880 und den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses 1880 vor, über welche in unserer Quelle ein durch Abbildung illustrirtes ausführliches Referat gegeben ist. (B.-H.-Z. **40.** 21—24. 14. Januar.)

Patente: A. MANBRÉ, Liverpool. *Behandlung der Rückstände nach der Extraction von Stärke aus Mais.* Die Rückstände werden mit verdünnter Salpetersäure behandelt, bis alle Stärke in Glykose umgewandelt ist und die Lösung dann der Gährung überlassen. Aus den Rückständen hiervon wird das Oel gewonnen. (E. P. 3996. 4. Oct. 1879.) — A. MANBRÉ, London. *Behandlung von Stärkemehlrückständen.* Umwandlung der in den Waschwässern der Stärkefabriken enthaltenen Stärke durch Ansäuern und Erwärmen in Glykose. (E. P. 3481. 29. Aug. 1879.) — F. MARQUARDT, Wien. *Fabrication von Pepton, Gase etc.* Leguminosen, Korn, besonders Rückstände aus den Brauereien werden mit sehr verdünnten Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure oder Kochsalz behandelt. Die löslichen Proteïnstoffe werden in Pepton umgewandelt, dessen Lösung in Wasser oder Zuckerlösung durch wiederholte Verwendung angereichert werden kann. Schliesslich wird die Lösung im Vacuum eingedampft. Durch Alkohol kann man aus der Lösung das Pepton in fast reinem Zustande fällen. (E. P. 3706. 16. Sept. 1879,)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 10. **Chemisches Central-Blatt.** 9. März 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

H. Schröder, *Untersuchung über die Volumconstitution der Sulfate, Chromate und Selenate.* (Journ. prakt. Chem. [N. F.] **22.** 432—60. Nov. [18. Aug.] 1880.)

C. R. A. Wright, E. H. Rennie und **A. E. Menke,** IV. Bericht an die Chemical Society in London. Ueber *einige Punkte der chemischen Dynamik.* (Journ. Chem. Soc. **37.** 757—92; C.-Bl 1881. 49.)

J. Thomsen, Ueber *Verbrennungswärme einiger organischer Verbindungen.* Eine Kritik einer früheren Arbeit von L. Hermann aus dem Jahre 1869 und einer neueren von Quesneville über gewisse, aus den Versuchen von Favre und Silbermann abgeleitete Regelmässigkeiten. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2320—24. 10. Januar. [28. Novbr. 1880.] Kopenhagen.)

A. Potilizin, *Doppelte Zersetzung von Salzen in wässeriger Lösung im Verhältnisse zu deren Bildungswärme.* Vf. hat seiner Zeit bewiesen, dass die bei doppelten Zersetzungen gefundene Bildungswärme nicht die ganze Verwandtschaftsarbeit der stattgefundenen Reaction ausdrückt, sondern blos die algebraische Summe der Arbeiten zweier entgegengesetzter Reactionen im ersten Momente. Die thermischen Zahlen werden daher proportional sein den Reactionsgeschwindigkeiten im ersten Momente. Wenn dies der Fall, so muss sich in jedem zusammengesetzten Körpersysteme, z. B. in einem Gemenge zweier verschiedener Salze, jede Base zwischen beiden Säuren und jede Säure zwischen beiden Basen proportional den Reactionsgeschwindigkeiten theilen. Erfolgt dabei eine der Reactionen unter Wärmebindung, so wird diese Wärme von den benachbarten Körpermassen oder von der Wärme entwickelnden Reaction entlehnt. Dies zu beweisen, muss von möglichst einfachen und mit Rücksicht auf ihr thermisches Verhalten gut studirten Reactionssystemen ausgegangen werden. Diesen Anforderungen entsprechen Haloidverbindungen der Metalle und des Wasserstoffes. Besonders geeignet sind aber für diese Zwecke lösliche mit unlöslichen Verbindungen. Die Versuche betrafen die Einwirkung von HCl, LiCl, NaCl, KCl auf AgBr und umgekehrt. Die erste Reactionsreihe bedarf der Mitwirkung äusserer Energie und kann nur bei der Dissociationstemperatur vor sich gehen. Der umgekehrte Process, d. h. die Einwirkung löslicher Metallbromide auf Chlorsilber muss rasch und vollständig verlaufen. Der Versuch zeigt, dass einerseits Bromsilber mit HCl, LiCl, NaCl, KCl schon bei gewöhnlicher Temperatur in Gegenwirkung tritt, wobei die Energie von den benachbarten Massen entlehnt wird, und dass andererseits die Einwirkung von NaBr, KBr auf AgCl nicht zu Ende geht. So beträgt beispielsweise der Austausch im ersten Falle nach 4 Mal 24 Stunden 1—2 p. c., im zweiten Falle in gleicher Zeit 91—95 p. c. Mit der Vermehrung der Masse nimmt der Austausch zu. Bei AgBr mit 4 Mol. KCl betrug derselbe in 2 Mal 24 Stdn. gegen 3,5 p. c. (wird fortgesetzt.) (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 411—12. Nov. 1880.)

V. Louguinine, Die *Verbrennungswärme einiger Alkohole der Allyl- und Diallylreihe* und *der Normalcapronsäure.*

I. *Allylreihe:*

1. Allyldimethylcarbinol, $\frac{C_3H_5}{(CH_3)_2}>COH$.

$$C_6H_{12}O \text{ flüss.} + 17\,O \text{ gasf.} = 6\,CO_2 \text{ gasf.} + 6\,H_2O \text{ flüss.}$$

Gef. für 1 g: 1. 9134,64; auf 1 Mol. in g 913 434 cal
2. 9130,25 „ 913 025 cal } Mittel 914 031 cal.
3. 9156,05 „ 915 605 cal

2. Allyldipropylcarbinol, $\frac{C_3H_5}{(C_3H_7)_2}>COH$.

$$C_{10}H_{20}O \text{ flüss.} + 29\,O \text{ gasf.} = 10\,CO_2 \text{ gasf.} + 10\,H_2O \text{ flüss.}$$

Gef. für 1 g: 1. 9996,86; auf 1 Mol. in g 155 9510 cal
2. 9918,68 „ 154 7314 cal } Mittel 154 4993 c.
3. 9890,79 „ 154 2963 cal

Auf Grund dieser Resultate und seiner früheren Publicationen entwirft Vf. eine Tabelle für Berechnung der Verbrennungswärme aller Alkohole dieser Reihe unter der Voraussetzung, dass auch hier, sowie bei den gesättigten Alkoholen und Glykolen die Isomerie zwischen primären, secundären und tertiären Alkoholen ohne Einfluss auf die Verbrennungswärme ist.

Gefunden wurde für:

Allylalkohol, C_3H_6O		442 650 cal
Aethylvinylcarbinol,	$\frac{C_2H_5}{C_2H_3}>CHOH$	753 214 cal
Allyldimethylcarbinol,	$\frac{C_3H_5}{(CH_3)_2}>COH$	914 031 cal
Allyldipropylcarbinol,	$\frac{C_3H_5}{(C_3H_7)_2}>COH$	1544 993 cal,

was für je ein zum Allylalkohol hinzukommendes CH_2 einem Zuwachse von 157 478 cal entspricht. Die Ziffer steht sehr nahe jener, die für andere homologe Reihen gefunden wurde (gesättigte Alkohole, Fettsäureäther: 157 000 cal.)

Es berechnet sich daraus für:

C_3H_6O :	442 650 cal (gef. Ziffer)	
C_4H_8O :	600 128 „	
$C_5H_{10}O$:	757 606 „	gef. 753 214
$C_6H_{12}O$:	915 084 „	gef. 914 031
$C_7H_{14}O$:	1072 562 „	
$C_8H_{16}O$:	1230 040 „	
$C_9H_{18}O$:	1387 518 „	
$C_{10}H_{20}O$:	1544 996 „	gef. 154 4993.

II. *Diallylreihe:*

Diallylmethylcarbinol, $\frac{(C_3H_5)_2}{CH_3}>COH$.

Die Verbrennung dieses Körpers von vier ungesättigten Affinitäten gelang leider nicht vollkommen, stets blieb eine Spur harzige Substanz zurück.

$$C_8H_{14}O \text{ flüss.} + 14\,O \text{ gasf.} = 8\,CO_2 \text{ gasf.} + 7\,H_2O \text{ flüss.}$$

Gef. für 1 g 9502,91 cal, für 1 Mol. in g 119 7374 cal
9567,33 cal „ 120 5484 cal
Mittel 120 1429 cal.

Die Differenz zwischen der Verbrennungswärme des normalen Propylalkohols und Allylalkohols = 37,663 cal; zwischen $C_8H_{16}O$ und $C_8H_{14}O$ wird sein = 28611 cal. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Verbrennungswärme von $C_8H_{16}O$ der Tabelle entnommen ist, und dass die Differenz gezogen wurde von Millionen überschreitenden Ziffern, für welche der Unterschied von 9000 cal, entsprechend 2H im Allylalkohol und Diallylmethylcarbinol, weniger als 1 p. c. ausmacht.

Normalcapronsäure (interessant als Polymer des Allylalkohols und Acetons.)

$C_6H_{12}O$ flüss. + 16 O gasf. = 6 CO_2 gasf. + 6 H_2O flüssig.

Gef. für 1 g: 1. 7144,9 / 2. 7191,6 / 3. 7134,4 } Auf 1 Mol. in Gramm. im Mittel: 830 209 cal.

Aus Faber-Silbermann's Tabelle berechnet sich 7000 für 1 g und 812 000 für 1 Mol. in Grammen.

Allylalkohol, 2 C_3H_6O, giebt 887 300 cal, also um 57091 cal mehr, als die polymere Capronsäure; 2 Acetomoleküle geben 847148 cal, was mit der Verbrennungswärme der Capronsäure besser übereinstimmt.

Der Vergleich der Verbrennungswärme der Säure und des Allyldimethylcarbinols, $C_6H_{12}O_2$ und $C_6H_{12}O$, ergiebt für 1 O Zuwachs eine Abnahme von 83822 cal. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 412—15. Nov. 1880.)

3. Anorganische Chemie.

Spencer Pickering, Ueber *basische Eisensulfate.* (Journ. Chem. Soc. **37.** 807—14 u. fgde.; C.-Bl. 1881. 37.)

C. E. Munroe, *Einwirkung von organischen Säuren auf Zinn.* Der Vf. zeigt, dass das Zinn von den Säuren angegriffen wird, die in den Früchten vorkommen. Aepfelwein, welcher längere Zeit in einem Zinngefässe aufbewahrt worden war, enthielt 117 mg per Liter in Lösung, eingemachte Früchte desgleichen. Er fand ferner, dass das Blei aus seinen Lösungen in organischen Säuren durch Zinn ausgefällt wird. (Amer. Chem. Journ. **2.** 278. Oct. 1880. Amer. Ass. of the Adv. of Sc. Boston.)

J. M. Eder und **J. Pizzighelli,** *Beiträge zur Photochemie des Chlorsilbers.* Es wurden hierin die Fragen über die Natur des latenten Lichtbildes auf Chlorsilber und das Verhalten desselben gegen chemische Entwickler ins Auge gefasst. Die Gültigkeit des Gesetzes der Sensibilisatoren wurde auch in diesem Falle nachgewiesen; das Chlorsilber ist wesentlich lichtempfindlicher, wenn chlorabsorbirende Substanzen zugegen sind, als in reinem Zustande. Durch eine Reihe von Reactionen führten die Vff. den Nachweiss, dass das im Lichte dunkel gefärbte Chlorsilber seinem Wesen nach identisch mit dem kurz belichteten Chlorsilber ist, auf welchem ein unsichtbarer latenter Lichteindruck entstanden ist. Das durch sehr andauernde Belichtung solarisirte Chlorsilber zeigte namentlich gegen Salpetersäure ein vom normal belichteten Chlorsilber verschiedenes Verhalten. Da das durch einen schwachen Lichteindruck nicht unmittelbar sichtbar veränderte Chlorsilber durch einfache Substitution des Chlors durch Brom in Bromsilber übergeführt werden kann, welches nunmehr ein unsichtbares latentes Lichtbild enthält, so wurde der Schluss gezogen, dass das latente Lichtbild auf Chlorsilber mit jenem auf Bromsilber seiner Natur und Zusammensetzung nach analog ist. Von den Reductionsmitteln, welche geeignet waren, das latente Lichtbild zu entwickeln, ist besonders das Ammoniumferrocitrat und Hydrochinon mit Ammoniumcarbonat hervorgehoben. Die Farbe des reducirten Silbers zeigte sich stark beeinflusst von dem molecularen Zustande des Chlorsilbers und der Qualität des Entwicklers.

Der moleculare Zustand des Chlorsilbers war auch auf die Empfindlichkeit desselben gegen Licht von Einfluss. Im Allgemeinen wurde das Chlorsilber mit chemischer Entwicklung als viel weniger lichtempfindlich befunden, als Bromsilber mit chemischer Entwicklung. Nichtsdestoweniger zeigt sich das erstere zu photographischen Zwecken ausserordentlich gut verwendbar, und die Vff. waren im Laufe ihrer Untersuchungen dahin gelangt, hierauf eine principiell neue Methode von praktischer Bedeutung zu gründen. (Wien. Anz. 1881. 11—12. [13.*] Jan. Wien.)

R. Schneider, Ueber den *Silbergehalt des käuflichen Wismuths* und über einige damit zusammenhängende Erscheinungen. Der Vf. hat folgende Wismuthsorten untersucht: Bolivianisches Wismuth (I und II), sächsisches Wismuth (III), Raffinatwismuth von den sächsischen Blaufarbenwerken, letzteres in Form eines ganzen Brotes von 15 kg Gewicht. Die Oberfläche desselben zeigte sich auf dem mittleren Theile mit zahlreichen Wülsten und Tropfen von hervorgedrungenem Wismuth bekleidet. Diese wurden mit dem Meisel losgelöst und für sich untersucht (IV). Das Metall des Brotes erwies sich schon bei den Vorproben als sehr reines Wismuth (V).

	I	II	III	IV	V
Wismuth	99,053	99,069	99,390	98,878	99,830
Silber	0,083	0,621	0,188	0,437	0,075
Gold	—	Spur	—	—	—
Kupfer	0,258	0,156	0,090	—	0,040
Eisen	—	—	—	—	0,026
Blei	—	—	—	0,665	Spur
Antimon	0,559	—	—	—	—
Tellur	—	0,140	—	—	—
Arsen	—	—	0,255	—	—
	99,959	99,986	99,923	99,980	99,971

Die beiden letzten Analysen zeigen, dass der Bleigehalt, während er im Wismuthbrote auf kaum bestimmbare Spuren beschränkt ist, sich in dem an die Oberfläche gedrungenen Metalle bis auf etwa $^2/_3$ p. c. concentrirt hat. Aber auch der Silbergehalt erscheint im letzteren beträchtlich hinauf gerückt; das Silber und das Blei begleiten also das Wismuth, welches beim Erstarren hervordringt. Mit diesen Beobachtungen stehen neuere Angaben von Winkler (Bericht über die Entwickelung der chem. Industrie während des letzten Jahrzehnts, von Hofmann, **1.** 958) im Widerspruche.

Durch Verwendung von silberhaltigem Wismuth zur Darstellung des basisch salpetersauren Salzes ist eine Verunreinigung des letzteren mit Silber möglich, aber nur dann, wenn die concentrirte, geklärte, salpetersaure Wismuthlösung direct zur Fällung des basischen Salzes verwandt wird; in diesem Falle geht Silber mit in den Niederschlag. Lässt man dagegen aus der concentrirten und völlig geklärten Lösung zunächst neutrales Salz auskrystallisiren und wäscht dasselbe vor der weiteren Verarbeitung mit verdünnter Salpetersäure gründlich ab, so ist man vor einer derartigen Verunreinigung wohl gesichert.

Endlich zeigt der Vf. durch Versuche, welche zur Beantwortung der von Otto angeregten Frage wegen der Lichtempfindlichkeit des aus basischem Wismuthnitrat bereiteten Oxydes angestellt wurden, dass silberfreies Oxyd eine derartige Lichtempfindlichkeit nicht besitzt. (Journ. prakt. Chem. **23.** 6. Dec. [Oct.] 1880. Berlin.)

Max Sprenger, Ueber *Phosphorwolframsäure.* Vf. beschreibt die Darstellung und die Analyse der Phosphorwolframsäure, $P_2O_5 24 WO_3 + 61 H_2O$, für welche er folgende rationelle Formeln andeutet:

$$PO\begin{cases} O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.OH \\ O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.OH \\ O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.O.WO_2.OH \end{cases}.$$

Dargestellt wurden folgende Salze:

$3BaO, P_2O_5, 24WO_3 + 58H_2O$	$Na_2O, P_2O_5, 24WO_3 + 60H_2O$
$2BaO, P_2O_5, 24WO_3 + 59H_2O$	$Ag_2O, P_5O_5, 24WO_3 + 60H_2O$
$BaO, P_2O_5, 24WO_3 + 59H_2O$	$3Ag_2O, P_2O_5, 24WO_3 + 58H_2O$
$3CuO, P_2O_5, 24WO_3 + 58H_2O$	$2Ag_2O, P_2O_5, 24WO_3 + 59H_2O$
$3Na_2O, P_2O_5, 24WO_3 + 58H_2O$	$7BaO, P_2O_5, 22WO_3 + 59{,}5H_2O.$
$2Na_2O, P_2O_5, 24WO_3 + 59H_2O$	

(Journ. prakt. Chem. [N. F.] **22.** 418—32. 9. Nov. [Aug.] 1880. Berlin.)

Wolcott Gibbs, Ueber *Phosphorwolfriamate.* Der Vf. hat folgende Verbindungen dargestellt und analysirt:

$24WO_3.P_2O_5.6H_2O + 47aq$ . . .	$24WO_3.P_2O_5.3(NH_4)_2O.3H_2O + 26aq$
$24WO_3.P_2O_5.6H_2O + 34aq$ . . .	$24WO_3.P_2O_5.3BaO.3H_2O + 43aq$
$24WO_3.P_2O_5.6H_2O + 55aq$ . . .	$22WO_3.P_2O_5.2K_2O.4H_2O + 2aq$
$24WO_3.P_2O_5.2Na_2O.4H_2O + 23aq$	$22WO_3.P_2O_5.3(NH_4)_2O.3H_2O + 18aq$
$24WO_3.P_2O_5.3K_2O.3H_2O + 8aq$	$22WO_3.P_2O_5.2Na_2O.4H_2O + 5aq$
$24WO_3.P_2O_5.3K_2O.3H_2O + 14aq.$	$22WO_3.P_2O_5.4BaO.2H_2O + 39aq.$

(Amer. Chem. Journ. **2.** 217—32. Oct. 1880.)

W. E. Kay, Ueber die *Sulfide des Vanadins.* (Journ. Chem. Soc. **37.** 728—40; C.-Bl. 1881. 39.)

Rammelsberg, *Ueber die Reduction der Vanadinsäure auf nassem Wege.* Die Vanadinsäure wird bekanntlich durch SO_2, H_2S, sowie durch Metalle reducirt, und die dabei

entstehenden niederen Oxyde zeichnen sich durch eine hell- oder dunkelblaue oder grüne Farbe aus. Schon vor 17 Jahren und später von Roscoe sind die Reductionsproducte untersucht worden, doch bestehen zwischen den Resultaten beider wesentliche Differenzen. Der Vf. hat daher die Untersuchung von Neuem aufgenommen. Es ergab sich, dass bei der Reduction durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff Vanadindioxyd, VO_2, bei der Reduction durch Magnesium, V_2O_3, und bei der Reduction durch Zink eine Verbindung entsteht, deren Formel aus der Analyse nicht genau festzustellen ist und annähernd für die Verbindungen V_5O_6, V_6O_7 und V_7O_8 passen. (Berl. Monatsber. Sept. u. Oct. 1880. 787—90. [14.*] Oct.)

4. Organische Chemie.

Edward J. Hallock, Ueber *Chlornitrophenetol.* Aus Phenetol wurde durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Chlorphenetol dargestellt und dieses mit concentrirter, aber nicht rauchender Salpetersäure behandelt, wodurch es rasch in das Chlornitrophenetol, $C_6H_3Cl(NO_2)OC_2H_5$, umgewandelt wird. Dieses krystallisirt in schönen, weissen Nadeln, schmilzt bei 61° und stimmt hierin mit dem p-Chlor-Orthonitrophenetol von Faust und Saame überein, welches auf umständlicherem Wege durch Erhitzen des Silbersalzes des Chlornitrophenols mit Aethyljodid erhalten wurde. Die genannten Chemiker geben an, dass es einen unangenehmen Geruch besitzt, was von dem durch den Vf. erhaltenen nicht gilt. (Amer. Chem. Journ. **2.** 258—59. Oct. 1880.)

E. Frankland und **D. A. Louis,** *Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzylcyanid.* (Journ. Amer. Soc. **37.** 742—45; C.-Bl. 1880. 51.)

P. P. Bedson und **A. J. King,** *Acetylorthoamidobenzoësäure.* (Journ. Chem. Soc. **37.** 752—57(C.-Bl. 1881. 52.)

Lassar Cohn, Ueber *Phtalylhydroxylamin; Ueberführung der Phtalsäure in Salicylsäure.* (Lieb. Ann. **205.** 295—314. 29. Nov. [Juli] 1880. Königsberg.)

A. Emmerling und **G. Loges,** Ueber die *durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf Traubenzucker entstehende reducirende Substanz.* (Pflüg. Arch. **24.** 184—88. 18. Januar; C.-Bl. 1880. 807.)

Jul. Eisenberg, Die *Ferrocyanwasserstoffsäure* in ihren *Verbindungen mit Aminen.* Es wurden die Verbindungen dieser Säure mit Dimethylanilin, Anilin, Metatoluidin, Orthotoluidin und Xylidin untersucht. (Lieb. Ann. **205.** 265—72. 11. Nov. [18. Juni] 1880.)

A. G. Perkin, Ueber die Einwirkung von Salpetersäure auf *p-Ditolylguanidin.* (Journ. Chem. Soc. **37.** 696—701; C.-Bl. 1880. 533.)

C. Friedel und **M. Balsohn,** Ueber die *Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylacetylen.* Die Vff. liessen 2 Mol. Brom in der Wärme auf Aethylbenzol einwirken, um dasselbe in Styrolbromid umzuwandeln. Hierzu muss man reines Aethylbenzol anwenden, d. h. solches, welches aus krystallisirbarem Benzol bereitet ist. Der Siedepunkt genügt nicht, die Reinheit zu constatiren. Ein unreines Präparat giebt mit Brom unreines schwarzes Styrolbromid; das reine dagegen unmittelbar ein weisses Product. Man kocht das Aethylbenzol in einem Kolben mit langem Halse, welcher mit einem Hahntrichter mit langer ausgezogener Röhre und einer Gasableitungsröhre versehen ist; in jedem befindet sich die nöthige Menge Brom. Die Flamme wird, sobald das Sieden eingetreten ist, verkleinert, so dass das Sieden aufhört, und hierauf lässt man das Brom in kleinen Mengen zufliessen, indem man jedes Mal so lange wartet, bis Entfärbung eingetreten ist. Die entwickelte Wärme genügt, um die Oxydation zu Ende zu führen. Sobald man alles Brom zugesetzt hat, schüttelt man mit heissem Wasser, um den Bromwasserstoff zu beseitigen und kühlt das Product ab, wobei es zu einer fast weissen, harten, brüchigen, krystallinischen Masse erstarrt. Aus 20 g Aethylbenzol und 60 g Brom hatte man 48 g reines Styrolbromid erhalten, die Theorie verlangt 49 g. Die Vff. bemerken, dass man, auch wenn man das Bromiren unter Wasser in der Wärme vornimmt, Styrolbromid erhält. Das gewonnene Product wurde mit alkoholischem Kali erhitzt, um unter Abscheidung von HBr Bromstyrol zu erhalten; auf diese Weise gewann man aus den 48 g des ursprünglichen Productes 29 g Bromstyrol, während die Theorie 33 g verlangt. Hierauf wurde letzteres mit alkoholischem Kali in Röhren eingeschlossen und auf 130° 7 Stunden lang erhitzt. Durch Behandlung des Productes mit destillirtem Wasser erhielt man Phenylacetylen, welches bei 140—45° siedet und einen Rückstand, der aus Brom und Condensationsproducten bestand. 26 g Bromstyrol gaben nur 5 g Phenylacetylen, statt 14,5 g. Bringt man diesen Körper mit conc. Schwefelsäure in Berührung, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein unter Entwickelung von Wärme und schwefliger Säure; zugleich verkohlt sich die Masse grösstentheils. Nimmt man statt der concentrirten Schwefelsäure eine solche mit einem halben oder einem drittel Volumen Wasser verdünnte Säure, so löst sich beim Umschütteln der Kohlenwasserstoff allmälig unter Erhitzung und Braun-

färbung der Flüssigkeit. Sobald die Lösung vollständig ist und die Erhitzung aufgehört hat, fügt man Wasser hinzu, worauf sich an der Oberfläche ein Oel abscheidet, welches den Geruch des *Methylbenzoyls* besitzt und in der That zum grössten Theile auch daraus besteht. Nach dem Decantiren und Rectificiren siedet es bei 200° und, was charakteristisch ist, bleibt, wenn es auf —5 bis —6° abgekühlt ist, flüssig; erstarrt jedoch zu einer Krystallmasse, sobald man ein wenig krystallisirtes Methylbenzoyl hinzubringt. Diese Masse schmilzt dann bei 16 oder 17°. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenylacetylen besteht demnach in einer einfachen Fixation von Wasser; aber da es sich hier um ein vierwerthiges Molekül handelt, so entsteht durch die Fixation des Wassers kein Alkohol, sondern ein Keton, indem die Sättigung des Phenylacetylens durch die vier Verwandtschaftseinheiten der Elemente des Wassers erfolgt, so dass $C_6H_5—C—CH$ übergeht in $C_6H_5—CO—CH_3$. Es ist bis jetzt noch kein Beispiel bekannt, dass die Hydroxylgruppe in directer Verbindung mit einer nicht gesättigten Gruppe existiren könnte. Es scheint demnach, dass ein Alkohol $C_6H_5—COH—CH_2$ oder $C_6H_5—CH—CHOH$ und analoge Verbindungen nicht existiren können, oder wenn es der Fall ist, doch jedenfalls sehr unbeständig sind und sich mit der grössten Leichtigkeit in die isomeren Ketone oder Aldehyde umwandeln. (Bull. Par. **35**. 54—56. 20. Jan.)

Th. Carnelley, *Einwirkung von Hitze auf ein Gemenge von Benzol- und Toluoldämpfen. Zwei neue Methylen-Diphenylene.* Wenn gemischte Dämpfe von Benzol und Toluol durch eine rothglühende Röhre geleitet werden, so entstehen Benzol, Naphtalin, Diphenyl, p-Tolylphenyl, o-p-Ditolyl, γ-Methylendiphenylen, δ-Methylendiphenylen, Phenanthren, Anthracen, p-Diphenylbenzol, ein Kohlenwasserstoff, $C_{32}H_{28}$, ein flüssiger Kohlenwasserstoff, bei 293—316° siedend und bei 13° schmelzend, zwei andere flüssige Kohlenwasserstoffe oder Gemenge von Kohlenwasserstoffen, siedend bei 359—83° und 404—27, und endlich ein fester, bituminöser, schwarzer Körper. Die beiden neuen Methylen-Diphenylene und einige ihrer Derivate sind in der Abhandlung beschrieben. Von den sechs möglichen Methylen-Diphenylenen sind wahrscheinlich vier bekannt. Gräbe und Fittig's Methylen-Diphenylen, erhalten aus Diphenylmethan und Diphenylenketon ist die Diorthoverbindung; von den zwei Modificationen, welche durch Einwirkung von Hitze auf Benzol- und Toluoldämpfe erhalten werden, schmilzt die eine bei 205° und ist die Dipara-, die andere, bei 118° schmelzende, ist die Dimetamodification, während Berthelot's Fluoren wahrscheinlich entweder die Orthometa- oder die Orthoparaverbindung ist. (Journ. Chem. Soc. **37**. 701—20. Nov. 1880.)

A. Zagumenni, *Untersuchung des Benzpinakons, Benzpinakolins, Triphenylmethans und Tetraphenyläthans.* Anknüpfend an seine früheren Untersuchungen (**80.** 629) berichtet Vf. über die genannten Verbindungen Nachstehendes:

Benzpinakon. Zur Darstellung desselben empfiehlt Vf. folgendes Verfahren, das eine Ausbeute von 92 p. c. der Theoretischen sichert und ein benzpinakolinfreies Product liefert. Ein Gemenge von 1 Gewtht. Benzophenon und 29 Thln. Zinkspäne wird mit 10 Thln. Essigs. (5 Thle. krystallisirte Essigsäure auf 1 Thl. Wasser) im Kolben unter Umschwenken mässig erhitzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung von Benzpinakonkrystallen. Nach ¹/₄stündigem Erhitzen wird die Flüssigkeit von den Krystallen abgegossen und mit Wasser abgekühlt, wobei weitere reichliche Krystallbildung erfolgt. Mit dem Filtrate wird die ganze Operation, theilweise unter erneuertem Zn-Zusatze, so lange wiederholt, bis nach 5maliger Behandlung aus der letzten Flüssigkeit der Rest des Benzpinakons nur mehr auf Wasserzusatz sich ausscheidet. Die gesammelten Krystalle werden mit verdünnter Essigsäure, sodann mit Wasser abgewaschen, einmal aus krystallisirter Essigsäure umkrystallisirt. Das reine Product schmilzt bei 168° (Linnemann giebt den Schmelzp. zu 170—80°, Torner und Zincke zu 185—86° an). 1 Thl. löst sich in 11,5 Thln. siedender krystallisirter Essigsäure und 26 Thln. siedendem Benzol; aus letzterer Lösung krystallisirt er in vierseitigen Prismen. In siedendem 95 procent. Alkohol löst sich Benzpinakon im Verhältnisse von 1:39, nicht ohne sich dabei etwas zu ändern. Die Aenderung nimmt mit der wiederholten Umkrystallisirung aus Alkohol stetig zu und beeinflusst in auffälliger Weise sowohl den Schmelzpunkt, der von 168° langsam bis 172° (für die dreimal umkrystallisirte Substanz) steigt, als auch den C-Gehalt, der merklich zunimmt. Es ist dies um so beachtenswerther, als die oben genannten Forscher gerade aus Alkohol umkrystallisirtes Benzpinakon in Händen hatten, wodurch deren widersprechende Angaben erklärlich erscheinen. Zu einem ähnlichen Resultate führt auch das Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure, und zwar besteht in beiden Fällen die Aenderung in partieller Umwandlung des Benzpinakons zu Benzpinakolin. Auch die fortgesetzte Einwirkung von nascirendem H bei der Darstellung des Benzpinakons hat Benzpinakolinbildung zur Folge, was bei des Vf's. beschriebener Darstellungsweise umgangen wird.

Benzpinakolin. 1 Thl. aus Essigsäure krystallisirtes Benzpinakon wird in 14 Thln. heisser krystallisirter Essigsäure gelöst und die Lösung mit starker rauchender Salzsäure,

anfangs tropfenweise, versetzt. Die Krystallausscheidung beginnt alsbald und nimmt in dem Maase zu, als Salzsäure zugesetzt wird, so dass die Flüssigkeit schliesslich ganz breiartig wird. Der Kolbeninhalt wird dann mit H_2O verdünnt, auf's Filter gebracht, mit H_2O gewaschen. Die Ausbeute erreicht das Theoretische.

1 Thl. Benzpinakolin löst sich in 82 Thln. 95 procent. siedendem Alkohol und in 10 Thln. siedender krystallisirter Essigsäure. Aus diesen Lösungen krystallisirt es in dünnen, central gruppirten oder ästig vereinigten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 181°.

Triphenylmethan. In eine Lösung von 10 g KOH in 70—80 g 95 procent. Alkohol werden unter Erhitzen allmälig 7,3 g Benzpinakolin eingetragen. Nach Eintragen der ganzen Masse wird noch 20 Minuten weiter erhitzt und hierauf mit etwa 2 Vol. H_2O verdünnt. Dabei scheidet sich Triphenylmethan unter gleichzeitiger Bildung von Benzoësäure in reinen, ziemlich grossen Krystallen aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute ist der theoretischen gleich. 1 Thl. Triphenylmethan löst sich in nahe 3 Thln. siedendem 95 procent. Alkohol; es schmilzt bei 93—94°.

Tetraphenyläthan. Eine Lösung von 1 Thl. Diphenylcarbinoläther in 15—17 Thln. krystallisirter Essigsäure wird unter Erhitzen mit 1—2 Thln. Zinnspäne und 20—30 Tropfen rauchender Salzsäure versetzt. Tetraphenyläthan scheidet sich dabei krystallinisch aus. Nimmt diese Ausscheidung nicht mehr zu, so wird die Lösung sammt Krystallen rasch abgegossen und abgekühlt. Die dabei erhaltenen Krystalle werden mit krystallisirter Essigsäure ausgewaschen und das Filtrat noch 3 bis 4 Mal wie ursprünglich behandelt. Die Ausbeute betrug in 3 Fällen 9, 9,2 und 9,3 g statt der theoretisch berechneten 9,5 g. Die Eigenschaften der Verbindung wurden seiner Zeit schon beschrieben. Vf. gelangte zur Ueberzeugung, dass dieses sein Tetraphenyläthan mit dem von Torner und Zincke aus Benzpinakolin mit HJ in Gegenwart von rothem Phosphor, sowie mit dem von Gräbe aus Benzpinakon mit HJ und rothem Phosphor erhaltenen identisch sei.

Die beschriebenen Umwandlungsreactionen des Benzophenons zu Benzpinakon, dieses zu Benzpinakolin und des letzteren zu Triphenylmethan und Benzoësäure, sowie die Umwandlung des Diphenylcarbinols und seines Aethers zu Tetraphenyläthan erklärt Verf. auf folgende Weise:

$$2\,{C_6H_5 \atop C_6H_5}\!>CO + H_2 = {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!>C(OH)-C(OH)<\!{C_6H_5 \atop C_6H_5}$$

Benzophenon — Benzpinakon

$${C_6H_5 \atop C_6H_5}\!>C(OH)-C(OH)<\!{C_6H_5 \atop C_6H_5} - H_2O = {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!>\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{C-C}<\!{C_6H_5 \atop C_6H_5}$$

Benzpinakon — Benzpinakolin

$$C_{26}H_{20}O_2 + KOH = (C_6H_5)_3CH + C_6H_5CO_2H$$

Benzpinakolin — Triphenylmethan — Benzoësäure

$${(C_6H_5)_2CH \atop (C_6H_5)_2CH}\!>O + H_2 = (C_6H_5)_2CH-CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Diphenylcarbinoläther — Tetraphenyläthan.

(Z. rusk. chim. obsc. **12.** 426—35. Nov. 1880.)

H. Weidel, Ueber eine *Tetrahydrocinchoninsäure.* Der Vf. hat durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure bei Gegenwart von Zinnchlorür in das Molekül der Cinchoninsäure 4 H-Atome einzuführen vermocht. Zur Bestätigung der Formel $C_{10}H_{11}NO_2$ wurden die salzsaure Verbindung, sowie das Platindoppelsalz analysirt. Durch Destillation mit Aetzkalk erhält man aus der Tetrahydrocinchoninsäure Tetrahydrochinolin, und durch Einwirkung von wasserentziehenden Substanzen basische Producte, welche einen Kern von C_{19} zu enthalten und mit den Chinaalkaloïden viele Aehnlichkeit zu zeigen scheinen. Eine ausführliche Mittheilung über diese interessante Reaction wird nächstens folgen. (Wien. Anz. 1881. 14. [13*.] Jan. Wien. Barth's Labor.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Denis Cochin, Ueber die *Alkoholgährung und das Leben der Bierhefe bei Abschluss der Luft.* Den Versuchen, welche der Vf. beschreibt, liegt der Gedanke zu Grunde, festzustellen, ob Hefe, welche sich längere Zeit bei Abschluss von Luft fortpflanzt, ihre Eigenschaften *und ihr gährungserregendes* Vermögen unverändert beibehält. Die Versuche

waren so eingerichtet, dass in einem aus mehreren Abtheilungen bestehenden, aus Glas geblasenen Apparate in der ersten Abtheilung zuckerhaltige Nährflüssigkeit und Hefe, in den folgenden Abtheilungen aber nur zuckerhaltige Nährflüssigkeit, in der letzten endlich Kalilauge zur Absorption der gebildeten Kohlensäure enthalten war. Der Apparat wurde so vollständig als möglich evacuirt und zugeschmolzen. Nachdem die Gährung in der ersten Abtheilung eingetreten, und die Hefe sich vermehrt hatte, wurde ein wenig aus dem Inhalte der Abtheilung in die zweite gebracht und in der ersten die Hefe durch Kochen getödtet. In dieser Weise wurde der Versuch weiter fortgesetzt. Die Apparate waren in verschiedener Form construirt, um Einzelfragen, welche während der Versuche sich ergeben, zu entscheiden. Im Allgemeinen fand man, dass die Hefe zwar, auch wenn sie bei Abschluss von Sauerstoff erzeugt ist, die Gährung, allerdings in vermindertem Grade, erregen kann, aber ihre Natur dabei ändert, so dass zuletzt die Reproduction aufhört; die geringste Spur von Sauerstoff aber genügt, um diese wieder zu beleben. (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 551—59. Dec. 1880.)

A. Bechamp, Ueber die *Theile des Pankreas, welche als Ferment wirken.* Mit einiger Sorgfalt gelingt es besonders im Winter ziemlich leicht, aus der Pankreasdrüse durch Zerreiben mit Wasser, welches mit wenig Alkohol versetzt ist, Filtriren und Waschen, die Mikrozymen aus dieser Drüse abzuscheiden. In grösserer Menge betrachtet, besitzen die aus dem Pankreas des Ochsen das Aussehen guter Bierhefe; allein so wie man sie durch dieses Verfahren gewinnt, sind sie noch von einer Schicht Fett umgeben, welche ihnen wie eine Atmosphäre anhaftet, und dies hat zu der Annahme geführt, dass die Granulationen des Pankreas Fettgranulationen seien. Durch Behandlung mit Aether befreit man sie von dem Fette und durch wiederholtes Waschen mit Wasser von allen löslichen Substanzen. Unter dem Mikroskope erscheinen sie vollkommen isolirt, kaum mit irgend welchen fremden Substanzen gemengt und von kaum 0,0005 mm Durchmesser. Man beobachtet unter ihnen keine Spur von Bacterien, und ihre Farbe ist graubraun; sie verflüssigen Stärkekleister sehr rasch, und Wasser, welches über ihnen gestanden hat, erlangt dieselbe Eigenschaft. Aus 20 Ochsenpankreas erhielt Vf. mehr, als 130 g feuchte Mikrozymen, welche ungefähr 12 p. c. trockne Substanz enthielten. Der Vf. liess dieses Ferment auf Caseïn, Blutfibrin, Fibrinin, Muskulin und auf Acidalbumin, welches man durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Eiweiss erhält, einwirken. Um eine Idee von ihrer Wirksamkeit zu geben bemerkt er, dass 36—45 g feuchtes, gut ausgepresstes Fibrin in 1—2 Stunden von 3—4 g Mikrozymen, welche 88 p. c. Wasser enthielten, bei einer Temperatur von 36—45° gelöst wurden. Caseïn und Acidalbumin verlangen etwas längere Zeit, ebenso Musculin. Der Vf. hat sich überzeugt, dass man mit Unrecht das Pankreaspepton dem Magenpepton gleichstellt. Beide Producte sind nicht nur in Bezug auf ihr Rotationsvermögen, sondern auch in anderen Beziehungen verschieden. Der Magensaft giebt mit keinem der oben genannten Albuminoïde Leucin oder Tyrosin. Die Mikrozymen des Pankreas zeigen, wenn sie mit Eiweisskörpern digerirt werden, krystallisirbare Producte (Leucin etc.), deren Gewicht viel grösser sein kann, als das der angewendeten Mikrozymen. Mit 15 g trocknem Fibrinin und 6 g pankreatischer Mikrozymen, welche 0,8 g trockne Substanz enthielten, gewann man 2,5 g krystallisirte Producte, d. h. also $^1/_6$ des angewendeten Eiweisskörpers und dreimal so viel, als das Ferment betrug. Kurz, es scheint bewiesen, dass, während der Magensaft eine Modification der Eiweisskörper unter Fixation von Wasser bewirkt, der Pankreas eine tiefer gehende Umwandlung hervorbringt, welche wenigstens mit der Zersetzung des Amygdalins zu vergleichen ist. J. Béchamp ist bereits, indem er die active Substanz der Bauchspeicheldrüse, welche Vf. *Pankreazymase* genannt hat, studirte, zu dieser Schlussfolgerung gelangt. Er wird später die Resultate davon mittheilen.

Es ist bemerkenswerth, dass bei den durch das Pankreasferment bewirkten Umwandlungen keine Fäulniss auftritt. Selbst nach 24 Stunden konnte man weder mit Caseïn, noch einem anderen der genannten Eiweisskörper die geringste Spur eines Fäulnissgeruches wahrnehmen. Die Mikrozymen verlieren ihre Activität nicht durch eine einmalige Einwirkung auf einen Eiweisskörper; sie können ein zweites Mal die gleiche Wirkung hervorbringen und gehen aus diesen Processen hervor, ohne ihre Form in wahrnehmbarer Weise zu ändern. Kurz, alle bekannten Eigenschaften des Pankreas sind in diesen Mikrozymen concentrirt.

Zur Erklärung dafür, dass ein unlöslicher Körper, wie dieses Pankreasferment, auf andere unlösliche Körper wie Caseïn, Fibrin, coagulirtes Albumin einwirken kann, ohne sich selbst zu lösen, scheint dem Vf. nur die Annahme möglich, dass diese Granulationen Zellen sind, die einen löslichen Inhalt in einer unlöslichen Hülle enthalten und dass *jener durch* diese hindurchdringen kann. Das Wort Mikrozymen drückt aus, dass es sich *um einen organisirten* Körper, analog der Bierhefe handelt, welcher seinen Inhalt auf die-

selbe Weise ausscheidet und im Ganzen Erscheinungen derselben Art hervorbringt, wie jene. (C. r. **92.** 142—44. [17.*] Jan.)

F. Hoppe-Seyler, Ueber das *Chlorophyll der Pflanzen.* Die von dem Vf. früher gehegte Hoffnung, dass das Chlorophyllan von seiner phosphorhaltigen Beimengung durch Kochen mit alkoholischem Kali befreit werden könne, ist insofern in Erfüllung gegangen, als diese Trennung allerdings gelingt, aber das Chlorophyllan dadurch zu gleicher Zeit in eine Säure verwandelt wird, welche der Vf. vorläufig *Chlorophyllansäure* nennt und die in mikroskopischen, blauschwarzen, metallisch glänzenden, rhomboëdrischen Krystallen erhalten wurde. Diese Säure ist noch stickstoffhaltig. Ueber ihre Zusammensetzung und Eigenschaften wird später Mittheilung gemacht. Die ausserdem entstandene phosphorhaltige Säure hat sich als *Glycerinphosphorsäure* erwiesen, und ausserdem wurde noch in der von beiden Zersetzungsproducten befreiten Lösung *Cholin* nachgewiesen. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 75—78. 15. Jan.)

Friedr. Reinitzer, Ueber die *physiologische Bedeutung der Transpiration der Pflanzen.* Der Vf. gelangt auf Grund experimenteller Untersuchungen zu dem Resultate, dass die Transpiration die Functionen der Pflanze, mit Ausnahme des Verholzungsprocesses der Zellwände, der durch dieselbe begünstigt wird, nur beeinträchtige, man sie daher lediglich als ein nothwendiges Uebel für die Gewächse bezeichnen müsse.

Auch ergab sich im Verlaufe der Experimente ein schlagender Beweis für die WIESNER'sche Erklärung des Heliotropismus, und wird darin weiter die Ansicht ausgesprochen und zu begründen gesucht, dass durch die Transpiration gewisse unorganische Bodenbestandtheile den Pflanzen im Ueberschusse zugeführt werden, deren sie sich beim Abfalle der Blätter im Herbste entledigen, und dass somit die Transpiration auch die Ursache des Einflusses sei, den die Bodenbeschaffenheit auf die quantitative Zusammensetzung der Asche der Pflanzen ausübe.

Die Anschauung, dass das stärkere Wachsthum nicht transpirirender Pflanzen auf blosser Ausdehnung der Zellen ohne gleichzeitige Ueberproduction organischer Substanzen beruhe, wird widerlegt und schliesslich noch die verschiedene Art und Weise der Anpassung besprochen, durch welche es bewirkt wird, dass die Transpiration der Pflanzen stets auf den möglichst geringsten Werth herabgesetzt werde. (Wien. Anz. 1881. 10. [13.*] Januar. Prag.)

8. Technische Chemie.

Ch. Jezler, Ueber die *Zusammensetzung des Weldonschlammes und einiger ähnlicher Substanzen.* Der Vf. hat verschiedene Regenerationsproducte untersucht mit den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultaten: Analyse I entspricht einem Regenerationsproducte, welches mit schlecht gelöschtem Kalke erhalten wurde; II einem im Laboratorium unter Anwendung hoher Temperatur zur Oxydation dargestellten Producte; III ist das Resultat der Untersuchung von Weldonschlamm, den der Vf. von einer Fabrik am Tyne erhielt, und die Analyse IV entspricht einem nach der von ihm (1875) vorgeschlagenen Methode im Grossen dargestellten Producte unter Anwendung von dolomitischem Kalk.

	I		II		III		IV
MnO_2 . . .	50,81	MnO_2 . .	65,88	MnO . . .	59,33	MnO_2 . . .	66,12
CaO an MnO_2	10,58	CaO an MnO_2	6,36	CaO an MnO_2	10,32	CaO . . .	8,12
MnO . . .	3,60	MnO . . .	12,53	MnO . . .	6,83	MnO . . .	9,06
CaO an CO_2	7,84	CaO an CO_2	4,11	CaO an CO_2	2,56	CO_2 . . .	0,85
MgO an CO_2	3,64	CO_2 . . .	3,23	MgO an CO_2	0,47	MgO . . .	5,08
CO_2 . . .	10,16	H_2O . . .	4,87	CO_2 . . .	2,52	H_2O . . .	8,31
H_2O . . .	8,78	SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 u. Verl.	3,02	SiO_2 . . .	1,62	Fe_2O_3 u. Al_2O_3	2,04
SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 u. Verl.	4,59		100,00	H_2O . . .	13,96	Differenz . .	0,42
	100,00			Al_2O_3, Fe_2O_3 u. Verlust . .	2,38		100,00
					100,00		

(Polyt. J. **239.** 74—78. Anf. Jan. [Nov. 1880.] Schaffhausen.)

Ferd. Dietzsch, Zur *Gewinnung von Gold aus geschwefelten Erzen.* (B. u. Hüttenm.-Z. **40.** 13—15. 14. Jan.)

K. W. Jurisch, *Untersuchungen über den Leblanc'schen Sodaprocess.* (Chem. Ind. 1880. *241; Pol. J.* ***239.*** *49—52. Anf.* Jan.)

Ferd. Hurter, Ueber *Abscheidung des Eisens aus Rohsodalaugen.* (Pol. Journ. **239.** 56 u. folg. Anf. Jan.)

E. Allary, *Analysen verschiedener Meeralgen, die zur Fabrication von Varech dienen.* (Bull. Par. **35.** 11—12. 5. Jan. [10. Dec. 1880.] Paris, Soc. Chim.)

D. Cech, *Principien der Werthbestimmung von Hopfen.* (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 442—47. Nov. [20. Sept.] 1880. St. Petersburg.)

F. Salomon, Das *Alkoholacetometer*, ein Instrument zur Bestimmung des Alkohols im Essig, und über die *chemische Controle in den Essigstuben.* (Rep. Anal. Chem. **1.** 18 bis 22. 15. Jan. Braunschweig.)

C. E. Munroe, Ueber die *Bestimmung des Brennwerthes der Kohle.* Statt des Tiegels, den BERTHIER anwendete, nimmt der Vf. ein 3′ langes und 1″ weites eisernes Rohr, welches an dem einen Ende offen und an dem anderen durch einen Schraubenstöpsel verschlossen ist; die mit Bleiglätte gemischte Kohle wird in das Rohr gebracht, dasselbe in den Feuerraum einer Dampfkesselanlage gesteckt und 5 Minuten lang geglüht. Dann wird es in rothglühendem Zustande herausgenommen, senkrecht gehalten, der Stöpsel abgeschraubt und das geschmolzene Blei auf einer Gypsplatte gesammelt. Diese Methode wird besonders Dampfschiffsingenieuren empfohlen. (Amer. Chem. Journ. **2.** 277. Octob. 1880. Amer. Ass. of the Adv. of Sc. Boston.)

W. Rudnew, Ueber die *Producte der Destillation des Petroleumgastheers.* Die Gasfabrication aus Petroleum ist in Russland, besonders in den Gegenden der Wolga, sehr ausgedehnt. Der dabei abfallende Theer ist bereits von LOMANN und von LETNY (1878) untersucht worden. Beide fanden darin aromatische Kohlenwasserstoffe. In Kasan bereitet man sogen. hydrogenisirtes Petroleumgas, indem man das mit Wasser gemischte Erdöl in Retorten zersetzt. Um die Bildung grosser Mengen Retortenkohle zu vermeiden, bringt man einmal täglich in jede Retorte eine kleine Ladung von Sägespänen, doch ist die Menge so gering, dass die aus denselben gebildeten Zersetzungsproducte keinen merklichen Einfluss auf die Zusammensetzung des Gases und Theers ausüben können. Man gewinnt aus diesem Theer jetzt *Benzol,* als farblose Flüssigkeit von 0,875 spec. Gewicht, welche in der That fast reines Benzol darstellt; ferner *Benzin,* eine farblose Flüssigkeit von 0,870 spec. Gew., welches ein Gemisch von verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen, vorwiegend Benzol und Toluol, ist und wahrscheinlich unmittelbar zur Darstellung von Anilin verwendet werden könnte; endlich *Naphtalin,* in einer Menge von etwa 5 p. c. des Theers. Der Vf. fand, dass in dem Petroleumtheer auch nicht unerhebliche Mengen Anthracen vorhanden sind, doch ist die fabrikmässige Gewinnung des letzteren noch nicht eingeführt. Bemerkenswerth ist, dass der Petroleumgastheer keine Phenole enthält; behandelt man ihn mit Aetznatron und zersetzt die alkalische Lösung mit Salzsäure, so werden nur Spuren von Phenol mittels Bromwasser entdeckt. (Pol. Journ. **239.** 72—74. Anf. Jan. [Nov. 1880.] Kasan.)

De Molon, Ueber die *Torfe der krystallinischen Schichten von Finisterre.* Der Torf in dem Thale des Aven (Dep. Finistèrre) ist grösstentheils aus Sphagnumarten entstanden. Diese wachsen nur an ihren Enden weiter und in dem Maasse, wie sie sich oben erheben, verwandeln sich die unteren Theile in Torf. Auch andere Moose, z. B. Hypnum, ferner Equisetum palustre und zahlreiche Phanerogamen (Cyperaceen, Gramineen) concurriren, obwohl nur zu geringerem Theile, an dieser Umwandlung. Endlich findet man in den Torflagern auch ganze Bäume. Der Vf. hat Versuche über die Zersetzungsproducte dieses Torfes ausgeführt und durch trockne Destillation von 100 kg im Vacuum folgende Mengen gereinigter Zersetzungsproducte erhalten:

Pseudoparaffin und Paraffin (weiss)	8,840
Leichtes Oel (Benzol, Toluol)	1,100
Schweres Oel (Photogen) von 150—220° Siedep.	4,732
Rohe Phenole	2,000
Harzige, in Natron lösliche Substanzen	2,740
	19,412
Coaks von 100 kg	45 kg
Schwefelsaures Ammoniak von 1000 kg Torf	10 „
Essigsäurehydrat von 1000 kg Torf	11—12 „

Ausserdem wurden noch Keton, Methan, Butan etc. nachgewiesen. (C. r. **92.** 139—142. [17.*] Januar.)

***Fr.* Böckmann,** Ueber das *Celluloid.* Der Vf. hat Celluloid aus der Fabrik zu Stains *bei Paris,* welche jetzt unbestritten das beste Fabrikat dieser Art liefert, untersucht. Er *hat Folgendes bestimmt:* Verhalten bei höherer Temperatur, spec. Gewicht, Verhalten

gegen Aether, gegen absoluten Alkohol, gegen Aether-Alkohol, gegen Holzgeist, gegen Natronlauge, Salpetersäure und Essigsäure. Diese Untersuchungen ergeben, dass sämmtliche Sorten keine Schiessbaumwolle (Cellulosehexanitrat), sondern nur Collodiumpyroxylin enthalten. Beweis hierfür ist die völlige Lösung des Celluloids in Aether-Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur. Das Celluloid ist keine chemische Verbindung im engeren Sinne des Wortes, für diese Annahme spricht das Verhalten gegen Aether und Methylalkohol, sowie auch das Verhalten von glimmendem Celluloid. (Pol. J. **239.** 62—68. Anf. Jan. [Dec. 1880.] Cöthen.)

Kleine Mittheilungen.

Uebertragung des sichtbaren und unsichtbaren photographischen Bildes durch Berührung. Es ist bekannt, dass eine exponirte Gelatine-Emulsionsplatte nicht nur den Lichteindruck sehr lange festhält, sondern dass sie ihn auch auf eine andere Gelatineplatte ohne Zutritt des Lichtes überträgt. Man legt einfach beide Platten im Dunkeln aufeinander, wobei sie sich nicht einmal zu berühren brauchen; es kann sogar ein Raum von $^1/_2$ mm dazwischen sein. Entwickelt man die Platten, so zeigt sich angeblich auf beiden ein Bild, und zwar sind beide Bilder von fast gleicher Intensität.

Capt. Pizzighelli hat dies Experiment wiederholt, doch mit vollständig negativen Resultaten. Er exponirte eine Platte reichlich, legte sie auf eine nicht exponirte, wobei er zwischen beiden einen Raum von $^1/_2$ mm liess. Nachdem sie eine halbe Stunde so gelegen, entwickelte er beide, erhielt jedoch nur auf der exponirten Platte ein Bild; auf der nicht exponirten nicht die Spur eines solchen. Er wiederholte den Versuch mit zwei anderen Platten, die er dicht aufeinander legte, doch war das Resultat dasselbe.

Da diese Resultate den früher berichteten so direct wiedersprechen, so ist auf eine ähnliche Beobachtung aufmerksam zu machen, die allerdings nicht neu ist. Testelin beschreibt in seinem „Essai de Théorie sur la Formation des Images Photographiques, rapporté à une cause électrique“, herausgegeben 1860, folgendes Experiment: „Ein mit Jodsilber sensibilisirtes Stück Negativpapier wurde in der Camera exponirt und dann auf ein ebenso präparirtes, jedoch nicht exponirtes Stück Papier gelegt, die sensibilisirten Flächen natürlich einander zugekehrt. Beide Blätter wurden hart zusammengepresst, und nachdem sie 10 bis 12 Stunden so gelegen, erhielt man bei der Entwickelung auf beiden Blättern ein Bild. Es zeigte sich jedoch, dass das Bild auf dem exponirten Blatte nicht so intensiv war, als wenn es nicht auf dem anderen Blatte gelegen hätte, und je länger man den Contact fortsetzte, um so mehr verlor es an Intensität. Die Intensität hatte sich auf beide Blätter vertheilt, so dass beide Intensitäten zusammengenommen etwa so stark waren, wie die des exponirten Blattes, wenn es entwickelt worden wäre, ohne den Contact durchzumachen. Das erste Blatt theilt also dem zweiten von dem empfangenen Lichteindrucke mit und verliert dabei so viel, als es abgiebt. Es scheint also, dass die Lichtwirkung durch nicht leuchtende Körper weiter übertragen werden kann, welcher Erscheinung jedenfalls eine electrische Polarisation zu Grunde liegt.“

Blow behauptet, dass das Bild auf einer Bromsilber-Gelatine-Trockenplatte stärker wird, wenn zwischen Exposition und Entwickelung ein längerer Zeitraum liegt, dass also der Lichteindruck sich durch sich selbst im Dunkeln fortsetzt; doch dem widersprechen sämmtliche andere Experimentatoren. Sollte sich jedoch wirklich das latente Bild von einer Platte auf die andere im Dunkeln durch blossen Contact übertragen lassen, was freilich noch nicht bewiesen ist, so wäre es gar nicht undenkbar, dass die Wirkung sich auch dahin äusserte, dass sie tiefer in die eigene Platte eindränge und so in der That das Bild verstärkte, wie wir ja Aehnliches bei den Chromleimprocessen beobachten. Für Bromsilber ist jedoch der Beweis noch nicht geführt.

Anders ist es mit Chlorsilber. Wenn man ein frisch auf gesilbertem Albuminpapier copirtes Bild auf ein anderes gesilbertes Blatt Albuminpapier legt, so entsteht auf dem zweiten Blatte nach und nach ein schwacher Abdruck des Bildes. Copirt man ein Bild auf gewöhnliches Salzpapier, so scheint selbst der Pressbausch des Copirrahmens einen Eindruck zu empfangen, denn legt man gleich darauf ein anderes Stück gesilbertes Salzpapier und, wenn man will, auch ein anderes Negativ ein, so findet man zuweilen auf der Rückseite des zweiten Blattes einen schwachen Abdruck des ersten Bildes. Obgleich diese Erscheinung oft genug beobachtet ist, gelingt es doch selten, sie absichtlich hervorzubringen. Alles dieses gehört wohl in das Gebiet der Erscheinungen, von denen Niépce de St. Victor schon vor 20 Jahren spricht, und die er einer unbekannten Kraft des Lichtes zuschreibt.

Legt man einen Kupferstich oder sonst ein gedrucktes Bild fest auf ein Blatt gesilbertes Albuminpapier, so entsteht auf letzterem im Dunkeln nach und nach ein schwaches negatives Ab-

bild. Die Lichter des Originals werden dunkel und die schwarzen Striche heller. Hat man den Stich vorher dem Lichte ausgesetzt, dann ist die Wirkung energischer.

MALONE machte 1861 folgendes Experiment: Er silberte ein Stück Papier und legte es im Dunkeln auf ein bedrucktes Papier, welches niemals dem Lichte exponirt gewesen war. Durch Behandlung mit Gallussäure entwickelte sich auf dem Silberpapier ein schwaches Positiv, und dies erschien nach dem Trocknen in der Durchsicht negativ. Hier war von Lichtwirkung keine Rede, so dass die Erscheinung nicht durch Phosphorescenz zu erklären ist, wie NIÉPCE annimmt.

In diese Categorie gehört auch das Factum, dass sich auf gewissen Theilen von Trockenplatten das Bild beim Entwickeln intensiver zeigt, wenn sie in bedrucktes Papier eingewickelt waren. Bei den letzten beiden Experimenten mag das Resultat vielleicht eine Folge der Bildung reducirender Dämpfe sein, die sich partiell auf der Oberfläche der Platte condensiren.

Es scheint übrigens, dass in den Fällen, wo wir Bilder durch Contact und nachherige Entwickelung hervorbringen, Electricität in's Spiel tritt. ABNEY machte bekanntlich folgendes Experiment: Ein vollständig entwickeltes Negativ, welches, wie wir wissen, aus metallischem Silber besteht, wurde mit Bromsilber-Emulsion übergossen und dann mit einem Entwickler behandelt, worauf sich in der Emulsionsschicht das darunter befindliche Negativ noch einmal entwickelte, d. h. in der Emulsionsschicht wurde auf allen den Stellen, welche das metallisch reducirte Silber des Originalnegativs bedeckten, also mit demselben in unmittelbarer Berührung waren, ebenfalls Silber metallisch reducirt, ohne dass irgendwie Licht hinzugetreten wäre; es war nur Contact. — EDER machte folgenden Versuch: Er legte einen Silberdraht im Dunklen auf eine Emulsionsplatte. Bei der Entwickelung zeigte sich da, wo der Draht gelegen hatte, eine Reduction. Auf diese Weise erklärte er das oft beobachtete Factum, dass im Verlauf der Entwickelung die Reduction des Bromsilbers immer tiefer in die Schicht eindringt und zuletzt bis an die Glasplatte gelangt. Die Ursache dieser Erscheinung ist nach Dr. EDER eine electrische.

Betrachtet man die hier beschriebenen Fälle von Reduction bei photographischen Platten, so begreift man, dass der Photograph oft vor ähnlichen Resultaten steht. Gewöhnlich schaden solche Reductionen dem Bilde und verursachen Flecken und fehlerhafte Contouren; zuweilen aber ist es eine directe Fortsetzung der Lichtwirkung und ist dann dem Photographen sehr günstig. Jedenfalls sollte man, wenn dieses eigenthümliche Phänomen auftritt, der Ursache desselben nachforschen, damit der Operateur im Stande ist, sich da, wo es ihm Schaden bringen würde, davor zu schützen. (Phot. News; Phot. Mitth. **17.** 225—228. Ende Dec. 1880.)

Ueber die quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffes. Man weiss, eine wie grosse Rolle der Schwefelkohlenstoff in neuerer Zeit in den romanischen Gegenden spielt, deren Weinbau durch die Vermehrung der Reblaus bedroht ist. In diesen Gegenden hat sich die Nothwendigkeit herausgestellt, gelegentlich Bestimmungen über den Schwefelkohlenstoffgehalt des Bodens vorzunehmen. Allein nicht nur für diesen Zweck ist es von Vortheil, eine expeditive Methode der Schwefelkohlenstoffbestimmung zu besitzen, sondern namentlich an den Pharmaceuten kann die Forderung zuweilen herantreten, eine derartige Bestimmung vorzunehmen, wie dies der bekannte Senfölstreit noch jüngst gezeigt hat.

Ueber die Art, in welcher Schwefelkohlenstoff qualitativ nachzuweisen ist, herrscht kein Zweifel. Hierzu dient naturgemäss die Xanthogenatreaction, welche in dem erwähnten Streitfalle ebenfalls Anwendung gefunden hat. (Vergl. hierüber Pharm. Centralh. 1879, Nr. 39, 1880, 359.) Eine bequeme Methode der Bestimmung hat aber bisher gefehlt. Freilich hat A. W. HOFMANN (**80.** 711) es vermocht, kleinste Menge Schwefelkohlenstoff im Senföl nicht nur zu entdecken, sondern auch zu bestimmen. Allein er bediente sich hierfür des nur schwer zugänglichen Triäthylphosphins und war nicht im Stande, die Xanthogenatreaction zu einer quantitativen Methode zu benutzen, weil das hierfür in Aussicht genommene xanthogensaure Kupfer sich bei dem Trocknen zersetzt, indem seine gelbe Farbe in Braun überging. In neuester Zeit nun ist es J. MACAGNO (Gazz. chim. **10.** 485) gelungen, den Schwefelkohlenstoff durch die Xanthogenatreaction quantitativ zu bestimmen. Nachdem er sich überzeugt hatte, dass im xanthogensauren Kupfer auf 2 Aequivalente Schwefelkohlenstoff (76) 1 Aeq. Kupfer kommt, entsprechend 1 Aeq. Kupferoxyd (39,7), standen ihm zwei Wege offen: Einerseits fällte er, nachdem er in ähnlicher Weise wie A. W. HOFMANN (a. a. O.) durch das erwärmte Untersuchungsobject Luft in alkoholische Natronlauge leitet und diese durch Essigsäure neutralisirt hatte, die nach der Gleichung $CS_2 + C_2H_5KO = CS_2.C_2H_5KO$ gebildete Xanthogensäure mit überschüssigem Kupfersulfat aus, filtrirte den gelben Niederschlag ab, behandelte ihn im Porcellantiegel nach dem Glühen mit Salpetersäure, glühte abermals stark und wog das zurückgebliebene Kupferoxyd, von welchem 39,7 Thle. 76 Thln. Schwefelkohlenstoff entsprechen. Anderseits fällte er die neutralisirte Xanthogenatlösung so lange durch eine $^1/_{10}$ normale Kupfersulfatlösung (12,47 Cuprum sulfuricum : 1000), bis ein Tüpfelversuch mit Kaliumferrocyanid auf einer Porcellanplatte durch die entstehende Rothbraunfärbung einen geringen Ueberschuss von Kupfersalz erkennen liess. Aus der verbrauchten Menge der Normallösung, von welcher 1 ccm 0·0076g Schwefelkohlenstoff entspricht, ist die vorhandene Gesammtmenge des letzteren dann leicht zu berechnen. (Pharm. C.-H. **2.** 22—23. 13. Jan.)

Condensation des Hüttenrauches, besonders des Bleirauches, von A. FRENCH. Zahlreiche Untersuchungen über die physische Natur des Bleirauchs ergeben, dass das verdampfte Blei nach seiner Abkühlung aus isolirten Partikelchen von grösster Feinheit besteht. Aus den Untersuchungen über die chemische Beschaffenheit des Bleirauchs geht hervor, dass letzterer keine bestimmte Zusammensetzung hat, dieselbe vielmehr von der Natur der verschmolzenen Erze abhängig ist. Im Allgemeinen enthält der Bleirauch ausser Silber (gewöhnlich $^1/_2$—1 p. c. des in den Erzen befindlichen Silbers) Spuren von Gold. In einzelnen Sorten Bleirauch wurde auch Platin und Iridium gefunden, und in den meisten Fällen enthält er grosse Quantitäten Thonerde, dagegen sehr wenig Eisen. Das Blei befindet sich darin im oxydirten Zustande in Verbindung mit Schwefel- oder Kohlensäure, oder auch als Schwefel- oder Chlormetall.

Folgendes sind die Analysen von zwei verschiedenen Sorten Bleirauch.

	I.	II.
Bleioxyd	44,80	68,35
Zinkoxyd	4,80	2,25
Wismuth und Kupferoxyd	1,52	1,80
Eisenoxyd	Spur	—
Thonerde	10,00	5,40
Arsenik und Antimon (oxydirt)	3,03	—
Wasserfreie Schwefelsäure	28,81	16,84
Unlösliche kieselhaltige Substanzen	9,00	2,25
Kalkerde	—	2,63
	101,96	99,52.

Zum Auffangen des metallischen Hüttenrauches wurden bislang die folgenden Methoden mit mehr oder weniger gutem Erfolge angewandt.

1. Leiten der Dämpfe in lange Canäle aus Rauchkammern, in welchen sich die Dämpfe vermöge ihrer eigenen specifischen Schwere niederschlagen. Mehrere in die Canäle eingelegte Rauchkammern (dieselben müssen eine ungefähr $2^1/_2$ Mal grössere Weite besitzen als die Canäle) erhöhen deren Wirksamkeit, indem dieselben verhindern, dass zusammengesinterte Rauchpartikelchen durch den Zug ins Freie geführt werden. Ein nach diesem Principe eingerichteter Canal von 1200 bis 1500 Yards Länge giebt eben so gute Resultate als ein 2—3 (engl.) Meilen langer Canal ohne jene Rauchkammern.

2. Leiten der Dämpfe durch mit Coaks, Holzreisig oder einem anderen porösen Material angefüllte Canäle, Rauchkammern oder Thürme, durch welche gleichzeitig ein beständiger oder intermittirender Wasserstrom geführt wird. — Diese Methode hat stets nur ungenügende Resultate ergeben.

3. Leiten von Wasser, tropfen- oder strahlenförmig oder in der Form von Dampf in oder gegen den Hüttenrauch. — Diese Methode hat gleichfalls nur ungenügende Resultate ergeben, indem der Bleirauch in das tropfenförmige Wasser nicht einzudringen vermag und die Zuführung von Dampf geradezu nachtheilig ist. Die meisten Condensationscanäle enthalten etwa 5 p. c. Feuchtigkeit, und eine Abnahme an Bleidampfniederschlag tritt stets ein, sobald jene Feuchtigkeit sich zu Wasser condensirt. Es ist deshalb auch eine von den meisten Bleihüttenleuten adoptirte Ansicht, dass trockene Flugcanäle die wirksamsten sind.

4. Leiten des Hüttenrauchs durch eine Wassersäule. — Auch diese Methode der Bleidampfcondensation ist so erfolglos wie die Anwendung des Wassers in Regen- oder Strahlform, und zwar aus gleichem Grunde. Der Bleirauch vermag nicht die Aussenfläche des Wassers zu durchdringen vermöge der grossen Spannung oder Dichtigkeit der Wasseroberfläche (surface-tension). Um dieses Hinderniss zu überkommen, ist

5. von A. FRENCH und H. J. WILSON und J. WICLIFFE WILSON der folgende Apparat construirt und zur Bleidampfcondensation mit bestem Erfolge angewandt. Ein auf etwa 10 Z. Höhe mit Wasser gefülltes Gefäss ist innerhalb des Wassers mit drei horizontalen Scheidewänden aus Gaze von Kupferdraht (mit Maschen von etwa $^1/_{20}$ Z. Weite) versehen. Unterhalb dieser Scheidewände münden durchlöcherte Röhren zur Zuführung des Bleirauchs, welcher vermittels eines Gebläses durch den Apparat getrieben wird. Die Gaze hebt die Oberflächenspannung des Wassers auf und veranlasst, dass im Durchschnitt 98 p. c. eingetriebenen Bleirauchs vom Wasser aufgenommen werden. Von versuchsweise durch den Apparat geleiteten Chlorwasserstoffdämpfen wurden $97^3/_4$ p. c. absorbirt. Durch je einen Quadratf. Oberfläche der Gaze-Scheidewände können 40 Cubikf. Bleirauch pro Minute passiren, und bedarf ein Bleischmelzofen ungefähr 1 Quadratf. jener Oberfläche für jede Tonne Erze, welche in 24 Stunden verschmolzen wird. Die Betriebskraft für das Gebläse des Condensators beträgt $2^1/_2$—3 Pferdekräfte, und genügt ein solches Gebläse für einen Schmelzofen, welcher 15 t Erz in 24 Stunden verschmilzt. Nothwendig ist es ferner, den Bleirauch vor seinem Eintritt in den Condensator (durch Leitung durch lange eiserne Röhren oder dergl. Vorrichtung) so stark als möglich abzukühlen (auf etwa 120—130° F.), da anderenfalls eine zu rasche Verdunstung des Wassers im Condensator eintreten wird. (Engin. Min. Journ. **29.** *B.-H.-Z.* **40.** *26—27.* 14. Jan. 1881.)

Uebersicht der Bergwerksproduction im preussischen Staate in den Jahren 1875 bis 1879.

Mineral	Production der Bergwerke und Gewinnung von Salzen aus wässeriger Lösung in den Jahren				
	1875 Ctr.	**1876** Ctr.	**1877** Ctr.	**1878** Ctr.	**1879** Ctr.
I. Bergwerksproduction.					
1. Mineralkohlen und Bitumen.					
a. Steinkohlen .	668 385 989	689 324 980	673 440 492	710 003 348	753 492 952
b. Braunkohlen .	166 805 182	179 702 447	172 731 954	176 827 323	185 567 072
c. Graphit . .	—	—	—	—	—
d. Asphalt . .	410 000	400 000	520 000	520 000	520 000
e. Erdöl . . .	770	900	—	—	934
Summe 1	835 601 941	869 428 327	846 692 446	887 350 671	939 580 958
2. Mineralsalze.					
a. Steinsalz . .	1 608 157	1 612 558	1 718 197	2 215 162	2 857 136
b. Kaïnit . .	—	—	21 530	1 234 639	823 614
c. Andere Kalisalze	3 253 221	3 870 921	5 742 430	4 923 000	6 139 900
d. Bittersalz . .	619	702	—	—	100
e. Borazit . .	—	—	726	1 590	1 400
Summe 2	4 861 997	5 484 181	7 482 883	8 374 391	9 822 150
3. Erze.					
a. Eisenerze . .	51 888 451	51 445 009	55 069 725	59 117 446	63 061 814
b. Zinkerze . .	9 304 193	10 626 295	11 502 942	11 916 770	11 785 090
c. Bleierze . .	2 157 557	2 256 881	2 691 639	2 799 718	2 752 410
d. Kupfererze .	5 479 083	6 005 574	6 738 942	7 328 630	7 831 056
e. Silber- u. Golderze . . .	115	92	91	35	45
f. Zinnerze . .	—	—	—	—	—
g. Quecksilbererze	0,4	0,4	0,41	—	285
h. Cobalterze .	4 000	3 167	1 396	913	984
i. Nickelerze .	4 448,6	7 219	4 422,90	210	2 862
k. Antimonerze .	309	479	468	678	599
l. Arsenikerze .	46 056	28 133	12 616	11 833	12 322
m. Manganerze .	241 186	178 840	105 784	88 146	100 110
n. Wismutherze .	—	—	—	—	—
o. Uranerze . .	—	—	—	—	—
p. Wolframerze .	—	—	—	—	—
q. Schwefelkies .	2 479 534	2 216 040	2 018 390	1 915 017	2 008 539
r. Sonstige Vitriol- u. Alaunerze .	644 479	531 411	720 377	450 703	301 175
Summe 3	72 249 412	73 299 140,4	78 866 793,31	83 630 099	87 857 291
Summe I	912 713 350	948 211 648,4	933 042 122,31	979 355 161	1037 260 399
II. Gewinnung von Salzen aus wässeriger Lösung.					
1. Kochsalz (Chlornatrium . .	4 358 511	4 487 857	4 551 222	4 366 052	4 614 610

(Ztschr. f. B.-, H.- und Salinen-Wesen; B.-H.-Z. **40.** 4. Jan.)

***Zur Untersuchung* der Presshefe**, von E. Geissler. Presshefe ist diejenige Form, *in welcher Hefe jetzt meist* bei der Bäckerei benutzt und die deshalb in grossen Mengen fabrik-

mässig hergestellt wird. Da die verschiedenen Fabriken sie in ziemlich verschiedener Qualität liefern, so gelangt dieselbe, besonders zu Festzeiten, wo ihr Consum ein stärkerer ist, nicht selten zur Untersuchung.

Um den Wirkungswerth verschiedener solcher Hefeproben mit einander zu vergleichen, bringt man abgewogene Mengen derselben in 10 procentige Zuckerlösung, etwa 3—4 g in 100 g Zuckerlösung, hält eine Stunde lang bei 25—30° und constatirt nun, welche Sorte am meisten Kohlensäure entwickelt hat. Es kann dies dadurch geschehen, dass man die Kohlensäure in Kalkwasser leitet und den kohlensauren Kalk wägt oder die Kohlensäure in einer Gasbürette misst, oder indem man das Kochfläschchen, in welchem sich Hefe und Zuckerlösung befinden, mit einem Chlorcalciumrohre verschliesst und vor und nach der Gährung wägt.

Diese Methode lässt sich jedoch nur bei frischer Hefe anwenden, nicht bei älterer, die zur Untersuchung eingeliefert wird, nachdem sie schon einige Zeit gelegen hat.

Als Verfälschungsmittel der Presshefe nennt man neben mineralischen Substanzen — Gyps — vorzugsweise die Stärke. Die einfache Feststellung, dass Stärke vorhanden, etwa durch das Mikroskop, genügt aber zur Constatirung einer Verfälschung durchaus nicht, da Stärke nicht allein zur Gewichtsvermehrung der Hefe zugesetzt wird, sondern auch aus technischen Gründen. Mit Stärke versetzte Hefe lässt sich besser pressen und entwässern, soll sich auch länger halten, ohne sauer zu werden, als reine Hefe. Da die Stärke ausserdem die Wirkungsweise der Hefe durchaus nicht beeinträchtigt, so kann die Beimengung derselben nur dann als eine Fälschung angesehen werden, wenn ihre Menge nicht auf Kosten des Wassergehaltes der Presshefe, welcher 60—80 p. c. beträgt, sondern auf Kosten der reinen Hefe vermehrt ist. Man muss also neben der Menge der Stärke stets auch die des Wassers bestimmen. Die Bestimmung der Stärke kann nur durch Umwandlung derselben in Zucker geschehen, eine ziemlich penible Operation, die hier nicht weiter erörtert zu werden braucht. Weit einfacher ist zur Feststellung des Werthes der Presshefe die Bestimmung der reinen Hefe in derselben, zumal dieselbe gleichzeitig die des Wassers, der Asche und Stärke überflüssig macht. Hierzu verfährt man folgendermaassen; Man rührt etwa 3—4 g Presshefe sorgfältig mit Wasser an, verdünnt und erhitzt bis zur vollständigen Verkleisterung, ist diese bewirkt, giebt man auf 150 ccm einige Tropfen, höchstens 0,5 ccm der officinellen Salzsäure zu und erhitzt, ohne zu kochen, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit mit Jod sich nicht mehr blau, sondern amaranthroth färbt, alle Stärke also in Dextrin und Zucker verwandelt ist, hierbei hat sich auch der grösste Theil der anorganischen Salze gelöst. Man wäscht erst mehrmals unter Absitzenlassen, da die zucker- und dextrinreiche Flüssigkeit sehr schlecht filtrirt, dann auf einem gewogenen Filter gründlich aus, trocknet und wiegt. Die auf dem Filter zurückbleibende Hefe ist ziemlich weiss und vollkommen rein. Zu welchen Trugschlüssen man durch Bestimmung der Stärke allein verleitet werden könnte, zeigt folgende kleine Tabelle, sechs von dem Vf. ganz durchgeführte Hefenanalysen enthaltend:

	Wasser	Asche	Stärke	Reine Hefe
I.	63,9 p. c.	1,8 p. c.	13,0 p. c.	7,7 p. c.
II.	66,2 „	2,1 „	11,0 „	7,5 „
III.	62,5 „	2,5 „	15,0 „	6,3 „
IV.	58,0 „	1,8 „	20,0 „	6,1 „
V.	75,1 „	2,0 „	5,0 „	7,0 „
VI.	73,8 „	2,4 „	— „	13,1 „

Die Stärke der ersten 5 Proben war Kartoffelstärke. Nr. 6 enthielt keine Stärke. Dass die einzelnen Zahlen bei Weitem nicht auf 100 p. c. stimmen, hat wohl seinen Grund darin, dass sich in der gewöhnlichen Hefe noch eine Menge Farb- und Extractivstoffe finden, während die in der 5. Columne aufgeführte Hefe vollkommen reine Hefe repräsentirt.

Es ist auch vorgeschlagen worden, Hefe und Stärke durch Abschlämmen zu trennen, da sich Hefe weit weniger schnell absetzt als Stärke. Bei einiger Aufmerksamkeit und Uebung gelingt dies allerdings nicht schwer, man muss aber, um möglichst hefefreie Stärke in dem zurückbleibenden Bodensatze, möglichst stärkefreie Hefe in dem Abgeschlemmten zu erhalten, die Operation mindestens 12—15 Mal wiederholen und das Abgegossene stets mit dem Mikroskope oder mit Jodtinctur prüfen. (Es erscheint bei dieser Gelegenheit vielleicht nicht überflüssig, darauf aufmerksam zu machen, dass durch Jod die Stärke in der Hefe erst nach dem Tödten der letzteren durch Kochen angezeigt wird.) Die Hefe in den abgegossenen Waschwässern setzt sich nach 12 Stunden gleichfalls vollständig ab. Vf. erhielt durch diese Methode in der Presshefe Nr. I. bei zwei Bestimmungen 14,5, bez. 15,0 p. c. ziemlich weisser Stärke, 20,8, bez. 20,6 p. c. nach dem Trocknen stark gelbbraun aussehender unreiner Hefe; mit der eben angegebenen Feuchtigkeitsmenge geben diese Zahlen ziemlich genau 100 p. c. (Pharm. C.-H. **21.** 456—57. Mitte Dec.)

Ueber die verschiedenen Umwandlungen des photographischen Bildes durch die verlängerte Lichtwirkung, von J. Janssen. Der Astronom J. Janssen hat der französischen Akademie *der Wissenschaften* eine Bestätigung der im elften Hefte des Photogr. Archivs,

Jahrg. 1880 von V. SCHUMANN mitgetheilten Beobachtung zugehen lassen, dass eine sehr lange fortgesetzte Belichtung den Character der photographischen Bilder ändere. SCHUMANN bemerkte, dass eine Gelatinebromsilberplatte, unter einem Negative im Copirrahmen in der Sonne 15—20 Secunden belichtet, kein Positiv, sondern ein Negativ ergab. JANSSEN hat eine ähnliche Erscheinung zur selben Zeit beobachtet.

In dem Observatorium zu Meudon geschehen die photographischen Aufnahmen der Sonnenoberflächen bei sehr kurzer Belichtungszeit, diese überschreitet selten $^1/_{1000}$ Secunde; ja bei Anwendung von Gelatineplatten wird die Belichtung auf $^1/_{20000}$ Secunde und noch darunter abgekürzt. Wenn man unter solchen Umständen die Platte eine halbe oder ganze Secunde, also zehn- bis zwanzigtausendmal zu lange belichtet, erscheint beim Entwickeln anstatt eines Negativs ein Positiv, worin also die Sonnenscheibe hell, die Flecken dunkel sind, gerade wie man es im Fernrohr sieht. Dies Positiv kann ebenso fein werden, wie das Negativ. Zwischen der Bildung des negativen und der des positiven Bildes ist ein Moment, wo das Bild weder negativ, noch positiv ist und wo die Platte nur eine gleichmässige Fläche liefert. Wenn man aber die für die Erzielung eines Positivs erforderliche Belichtung wieder überschreitet, also das Licht noch länger einwirken lässt, verschwindet auch das Positiv und die Platte liefert unter dem Entwickeln kein Bild mehr.

Bei der fortgesetzten Belichtung entsteht also auf der Platte anfangs ein Negativ, dies verliert sich allmälig und es tritt ein neutraler Zustand ein, wo sich überhaupt kein Bild entwickelt, dann entsteht ein Positiv, in dem die Lichtwirkung umgekehrt erscheint, und schliesslich tritt wieder der oben schon beobachtete neutrale Zustand ein.

JANSSEN hat mit Benutzung dieser Beobachtung folgende Bilder erhalten:

1. Sonnenbilder von 10 cm Durchmesser, worin die Sonne weiss, die Flecken schwarz erscheinen, wie man sie im Fernrohre sieht. — 2. Ansichten, die in der Durchsicht positiv erscheinen, bei 1—3 Stunden Belichtung. — 3. Eine Ansicht des Parkes von Meudon, worin die Sonnenscheibe sich weiss vom dunklen Himmel abhebt. — Direct negative Abdrücke von Negativen, direct positive Abdrücke von Positiven.

Neuerdings von JANSSEN angestellte Versuche haben ihm gezeigt, dass die Umwandlung der Negative in Positive und umgekehrt bei fortdauernder Belichtung noch weiter sich fortsetzt, dass dem zweiten neutralen Zustande die Entstehung eines zweiten Negatives folgt, allerdings bei einer Belichtungszeit, welche 1 Millionenmal länger dauert, als die, welche nöthig ist, das erste Negativ zu erlangen, und dass bei noch weiter fortgesetzter Belichtung wiederum ein neutraler Zustand, der dritte also, eintritt.

Diese eigenthümliche Erscheinung glaubt JANSSEN benutzen zu können, zur Aufnahme der Chromosphäre. Die Belichtung müsste so lange dauern, dass das Sonnenbild bis zum Rande, aber nicht weiter, positiv wird. Dann erscheint die Chromosphäre in Form eines schwarzen Kreises von 8—10″. Beim Nachmessen von positiven und negativen Sonnenbildern, die an demselben Tage mit demselben Instrumente aufgenommen wurden, findet sich, dass der schwarze Kreis wirklich über die Sonnenscheibe hinausragt. (Phot. Arch.; Ind.-Bl. **17**. 404.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 11. Chemisches 16. März 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

E. Burcker, *Synthese einer neuen organischen Säure, der Benzoylpropionsäure.* Indem der Vf. die Methode von FRIEDEL und CRAFTS anwendete, gelang es ihm, Bernsteinsäureanhydrid an Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium zu binden und dadurch eine neue Ketonsäure, die Benzoylpropionsäure, darzustellen:

$$C_6H_6 + C_2H_4(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_2H_4.COOH.$$

Die Reaction zwischen den drei Körpern ist in der Kälte langsam, wird aber beim Erwärmen stürmisch. Wenn die Entwickelung der Chlorwasserstoffsäure aufgehört hat, behandelt man mit kaltem Wasser und scheidet die gebildete Säure ab, entweder, indem man das überschüssige Benzol verdampft oder indem man den Rückstand mit warmem Wasser aufnimmt, oder endlich, indem man die Säure aus der wässerigen Lösung, in der sie als Aluminiumsalz enthalten ist, durch Salzsäure und Aether extrahirt. Sie bildet perlmutterglänzende Krystalle, die unlöslich in kaltem, löslich in warmem Wasser, Alkohol, Benzol und Aether, bei 116° schmelzbar sind und sich bei einer hohen Temperatur in ein rothes Product, das beim Abkühlen krystallisirt, verwandeln. Es wurden bis jetzt nur zwei Salze dargestellt, das Bariumsalz, $(C_{10}H_9O_3)_2Ba$, welches man durch Sättigen einer Lösung von Bariumhydrat mit Benzoylpropionsäure in Form von weissen warzenförmig gruppirten Nadeln erhält, und das Eisensalz, das in Form eines voluminösen Niederschlages entsteht, wenn man eine alkalische Lösung der Säure mit Eisenchlorid versetzt. Weitere Mittheilungen hierüber wird der Vf. später geben. (Bull. Par. **35.** 17. 5. Jan. [10. Dec. 1880.] Paris, Soc. Chim.)

Adolf Baeyer, Ueber die *Beziehungen der Zimmtsäure zu der Indigogruppe.* In dieser Abhandlung giebt der Vf. einen Ueberblick auf den Gang seiner Untersuchungen, welche zur Entdeckung einer leicht auszuführenden Synthese des Indigblaues geführt haben. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2254—63. 10. Jan.)

Adolf Baeyer, *Darstellung von Skatol aus Indigo.* Der Indigo wird mit Zinn und Salzsäure reducirt, der Niederschlag feucht mit Zinkstaub gemischt und in einer metallenen Retorte mit langem Kühler erhitzt. Das übergegangene gelbliche Oel sodann mit Salzsäure (zur Entfernung des Anilins) gewaschen, mit Ligroin extrahirt und die so gewonnene Flüssigkeit mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol gefällt. Die rohe Pikrinsäureverbindung liefert nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei der Destillation mit Ammoniak ein Gemenge von Indol und Skatol. Destillirt man dagegen diese Verbindung mit mässig concentrirter Natronlauge, so wird das Indol zerstört und man erhält ein Product, welches bei 70° schmilzt und nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 93—94° annimmt. Diese Substanz verhält sich ganz wie Skatol, doch fehlt der fäcalartige Geruch, den das Eiweissskatol besitzt; wahrscheinlich rührt letzterer von Beimengungen her. (Ber. Chem. Ges. **13.** 2339—40. 10. Jan. [15. Dec. 1880.] München.)

P. F. Frankland, Ueber die *Einwirkung von Diazonaphtalin auf Salicylsäure.* (Journ. Chem. Soc. **37.** 746—52; C.-Bl. 1881. 53.)

M. Kretschy, Untersuchungen über die *Kynurensäure*. I. Abhandlung. Der Verf. weist darin nach, dass die Kynurensäure nach der Formel $C_{10}H_7NO_3$ zusammengesetzt sei, welche durch die Analyse der freien Säure sowohl, als auch einer Anzahl von Salzen gestützt wird. Die durch CO_2-Abspaltung beim Erhitzen daraus entstehende Base, das Kynurin, ist C_9H_7NO. Die Moleculargrösse wurde durch eine Dampfdichtebestimmung erhärtet. Kynurensäure sowohl, wie Kynurin, liefern bei der Destillation über Zinkstaub Chinolin, die erstere ist daher als Oxychinolincarbonsäure, das letztere als Oxychinolin oder Chinolinphenol anzusprechen. Das gewonnene Chinolin erwies sich als identisch mit dem aus Chinabasen, sowie mit dem nach SKRAUP's Methode synthetisch dargestellten. Das Kynurin giebt, mit Natriumamalgam behandelt, neben einem rothen Farbstoffe einen schwach basischen Körper, der, wie es scheint, unter Verdoppelung des Moleküls durch Addition von 6 H entstanden ist. Weitere Mittheilungen werden folgen. (Wien. Anz. 1881. 19—20. [20*. Jan.] Wien, BARTH's Labor.)

E. v. Brücke, Ueber eine *unkrystallisirbare Säure*, die durch *Oxydation mit Kaliumhypermanganat aus Eiweiss* erhalten wird. Dieselbe ist stickstoff- und schwefelhaltig. Der Schwefel lässt sich nicht durch Kochen mit Bleiglätte und Kali, wohl aber durch Schmelzen mit Salpeter und Kali nachweisen. Sie giebt die MILLON'sche Reaction nicht und wird auch durch Salpetersäure und Kali nicht gelb gefärbt. Mit Salzsäure wird sie nicht violet, mit Schwefelsäure und Zucker nicht roth und giebt auch die Eiweissreaction von ADAMKIEWITSCH nicht. Mit Kupferoxydsalzen und Kali färbt sie sich, ähnlich wie das Eiweiss, violet. Die Polarisationsebene dreht sie nach links. In einer späteren Mittheilung berichtet der Vf., dass die Säure noch nicht rein, sondern ein Gemenge war. (Wien. Anz. 1881. 3 und 20. [7.* u. 20.*] Jan. Wien.)

Ad. Claus und **W. Treupel,** *Benzylderivate des Cinchonins*. Cinchoninbenzylchlorid, Cinchonindibenzylchlorid, Benzylcinchoninbenzylchlorid. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2294—97. 10. Jan. [7. Dec. 1880.] Freiburg.)

O. Hesse, Ueber *Cinchonidin und Homocinchonidin*. (LIEB. Ann. **205**. 194—211. 11. Nov. 1880. München.)

O. Hesse, Ueber *Cinchonin*. (LIEB. Ann. **205**. 211—16. 11. Nov. 1880. München.)

O. Hesse, Ueber *Propionylchinin*. Dieses wurde erhalten, indem man salzsaures Chinin mit Propionsäureanhydrid auf 60—80° erhitzte und die Lösung nach etwas Zusatz von Wasser eindampfte, den Rückstand in Wasser aufnahm, hierzu Ammoniak im kleinen Ueberschusse zusetzte und den Ester mit Aether ausschüttelte. Grosse, farblose, sechsseitige, rhombische Prismen. (LIEB. Ann. **205**. 358—59. 29. Nov. 1880.)

O. Hesse, *Beitrag zur Kenntniss der australischen Alstoniarinde*. Der Vf. hat daraus dargestellt: das Alstonin (Syn. Chlorogenin), Porphyrin und Alstonidin. (LIEB. Ann. **205**. 360—71. 29. Nov. 1880.)

Richard Maly und **F. Hinteregger,** Studien über *Caffeïn und Theobromin*. Wird Caffeïn mit Chromsäuremischung gekocht, so ist es nach 6 Stunden völlig oxydirt. Durch Ausschütteln mit Aether erhält man daraus über 40 p. c. Cholestrophan oder Dimethylparabansäure. STENHOUSE hatte bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Caffeïn nur 5—6 p. c. daraus erhalten. *Cholestrophan* spaltet sich mit Alkalien schon in gelinder Wärme quantitativ in Oxalsäure und dimethylirten Harnstoff; durch Zerlegung des letzteren mit Barytwasser im Rohre wurde er als symmetrischer Dimethylharnstoff erkannt. *Theobromin* in gleicher Weise mit Chromsäuremischung behandelt, giebt die dem Cholestrophan homologe Monomethylparabansäure, die durch Alkalien wieder glatt in Oxalsäure und Monomethylharnstoff gespalten wird. Die Ausbeute an Methylparabansäure beträgt ca. 39 p. c. Da sich die Homologie von Caffeïn und Theobromin in diesen beiden Parabansäuren wieder findet, so ist zu erwarten, dass der Rest bei beiden Basen in Form derselben Oxydationsproducte auftritt. Darüber werden die Vff. in dem zweiten Theile der Arbeit berichten. (Wien. Anz. 1881. 17. [20.*] Jan. Graz.)

Ad. Claus und **Kemperdick,** *Aethylderivate des Cinchonins*. Jodäthylcinchonin; Aethylcinchonin, dessen Chloroplatinat und Chloroaurat, Jodäthyläthylcinchonin: $C_{20}H_{23}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$; Dijodäthylcinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O.(C_2H_5J)_2$. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2286—90; 10. Jan. [7. Dec. 1880.] Freiburg.)

Ad. Claus und **H. Müller,** *Methylderivate des Cinchonins:* Brommethylcinchonin; Methylcinchonin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O$, dessen Chloroplatinat und Chloroaurat; Jodmethylmethylcinchonin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O.CH_3J$; Dijodmethylcinchonin, $C_{20}H_{12}N_2O.(CH_3J)_2$; Bromäthylcinchonin. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2290—94. 10. Jan. [7. Dec. 1880.])

O. Hesse, Beitrag zur Kenntniss *der Rinde von Aspidosperma Quebracho*. Diese Rinde enthält ein Alkaloid, welches der Vf. *Quebrachin* nennt und für dasselbe die Formel $C_{21}H_{26}N_2O_3$ giebt. Es ist eine starke Pflanzenbasis und giebt mit Säuren gut *krystallisirende Salze*. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2308—9. 10. Jan. [13. Dec. 1880.])

A. Danilewsky, *Zersetzungsproducte der Eiweisskörper.* Das beim Zerfalle der Eiweisskörper als Zersetzungsproduct auftretende Tyrosin ist nach dem Vf. als *secundäres* Zersetzungsproduct aufzufassen. Die Veränderungen, welche Peptone bei langsamer Einwirkung von Pankreasferment erleiden, verfolgend, erhielt nämlich Vf. als eines der primären Producte einen krystallinischen Körper, der sich aus der stark eingeengten Flüssigkeit namentlich auf Alkoholzusatz ausscheidet, und dessen Eigenschaften und Zusammensetzung zum obigen Schlusse berechtigen. Der neue Körper wurde ebensowohl aus Myosin, Syntonin, aus β-(Eier-)Albumin, wie aus Caseïn, Caseoalbumin und Blutfibrin erhalten. Nach wiederholtem Umkrystallisiren stellt derselbe eine in kaltem Wasser sehr wenig, leichter in heissem Wasser lösliche Substanz dar, unlöslich in Aether und Alkohol, löslich dagegen in heissem 40—60 proc. Alkohol. Trotz der Schwerlöslichkeit selbst in heissem Wasser und Alkohol scheidet sich der Körper, wenn einmal gelöst, aus seinen Lösungen nur sehr schwierig und nach weit getriebener Concentration aus. Je langsamer die Ausscheidung vor sich geht, desto dünner und länglicher sind die Krystalle, die dann zusammengepresst schönen Seideglanz zeigen. Die Krystallform, sowie die eigenthümliche Gruppirung stimmt ganz mit dem Tyrosin überein. Auch giebt die Substanz alle charakteristischen Tyrosinreactionen, ebenso die Inositreaction. Wird eine wässerige oder alkoholische Lösung des Körpers im Wasserbade eingedampft, so zersetzt sie sich selbst nach sorgfältigster Reinigung allmälig unter Gelb- bis Dunkelbraunfärbung. Die Analyse ergab das Atomverhältniss von

$$C\ 10{,}43\quad H\ 13{,}35,\quad N,\quad O\ 3{,}93,$$

welches, combinirt mit der unzweifelhaften Anwesenheit der Tyrosin- und Inositgruppe in dem neuen Körper, zur Formel $C_{21}H_{26}N_2O_8$ führt. Offenbar enthält dann aber der Körper noch eine dritte Gruppe. Angenommen, die drei Gruppen hätten sich unter Austritt von $2H_2O$ verbunden, ergäbe sich als Summen aller drei Bestandtheile im *freien* Zustande

$$C_{21}H_{26}N_2O_8 + 2H_2O = C_{21}H_{30}N_2O_{10},$$

und hiervon die Summe des Tyrosins und Inosits abgezogen, ergiebt sich für den dritten Bestandtheil die Zusammensetzung

$$C_{21}H_{30}N_2O_{10} - C_{15}H_{23}NO_9 = \underset{\text{Amidophenol.}}{C_6H_7NO}$$

Letzterem Körper entspricht die oben beschriebene Eigenschaft der Verfärbung unter Einfluss von Luft und Wärme. Der neu entdeckte Körper wäre alsdann als Tyroinosito-amidophenol aufzufassen, was auch damit im Einklange steht, dass derselbe bei Behandlung mit 25 procentiger Schwefelsäure thatsächlich einen Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}NO_8$ (Tyroinosit), sowie ein Amidophenol (wahrscheinlich Paramidophenol) als Spaltungsproducte liefert. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 435—42. Nov. [Oct.] 1880. Genf.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Ad. Mayer, Beiträge zur Frage über die *Düngung mit Kalisalzen.* II. Mittheilung. (S. **80.** 822.) Landw. V.-Stat. **26.** 309—20 u. folg. Dec. 1880.)

P. Radenhausen, Die *Frauenmilch.* Der Vf. bestimmte das spec. Gew. der Frauenmilch, welches zwischen 1,028 bis 1,034 schwankt. Die Milchkügelchen sind zum grössten Theile freie Fettkügelchen. Die Frauenmilch enthält kein Caseïn, sondern nur ein Albumin mit geringen Beimengungen von Protalbstoffen und Pepton, wie sie solche schon im Blute finden. Damit hängt die alkalische Beschaffenheit der Frauenmilch zusammen. Erst wenn die Protalbstoffe in grösserer Menge auftreten, verliert die Milch ihre Alkalinität und wird amphigen, wie z. B. die Kuhmilch. In diesen beiden Punkten weicht die innere Beschaffenheit weit ab von der Kuhmilch, in welcher die Protalbstoffe in grosser Menge enthalten sind. Erwägt man ferner die fast beständige saure Reaction und leichte Säuerungsfähigkeit der Kuhmilch im Gegensatze zur steten Alkalinität und schweren Säuerung der Frauenmilch, auch das Ueberwiegen des Zuckers über das Eiweiss in der letzteren, so wächst damit noch die Verschiedenheit beider Milchen, welche als solche in ihrem physikalischen Verhalten den Medicinern längst bekannt war. Will man daher als Nahrung für Kinder die Muttermilch durch thierische Milch ersetzen, so muss man mit dieser zunächst solche Veränderungen vornehmen, dass sie in ihrem chemischen Verhalten mit jener möglichst gleichwerthig gemacht werde. Die Lösung dieser Aufgabe wäre dem vereinten Bemühen der Aerzte und Chemiker auf das dringendste zu empfehlen. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 13—30. 15. Jan. Paris, Würtz' Lab.)

N. Gréhant, *Untersuchungen über die Ausathmung von Kohlensäure durch die Lungen.*

Der Vf. hat zunächst die Menge der Kohlensäure bestimmt, welche 50 l eingeathmete Luft austreiben. Bei einem hungernden Hunde enthielt die Luft, nachdem sie die Lunge passirt hatte, 2,747 und 2,81 g CO_2; bei einem grösseren Hunde 3,235; bei einem Kaninchen von 3,1 k Gewicht 2,432 g und beim Menschen 3,333 g. Durch eine andere Versuchsreihe wurden die Veränderungen studirt, welche diese Zahlen erleiden, wenn der einzuathmenden Luft vorher wechselnde Mengen Kohlensäure hinzugesetzt werden. Hierbei zeigte sich, dass die Kohlensäure abnimmt und bei einer gewissen Concentration negativ wird, d. h. in den Lungen keine Abgabe, sondern Absorption von CO_2 stattfindet. Die Zahlen einer solchen Versuchsreihe waren folgende:

Kohlensäuregehalt der Inspirationsluft	0	1	2	4	6	8 p. c.
CO_2-Menge in 50 l Expirationsluft	2,81	2,096	1,72	1,302	0,353	0,756 g.

Einige Versuche sind auch am Menschen gemacht, die Kohlensäure betrug normal 3,378 g, bei Gehalt von 1 p. c. 2,949 g; bei einem Gehalte von 2 p. c. 2,022 g. (Journ. de l'anat. et de la phys. 1880. 329; Med. C.-Bl. **19.** 72—73.)

J. Sjecenoff, *Gesetz des Wechsels des O-Gehaltes und dessen Tension in der Lungenluft.* (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 423—25. Nov. 1880.)

F. Hoppe-Seyler, Ueber die *Veränderungen des Blutes bei Verbrennungen der Haut.* Nachdem M. Schultze (1865) nachgewiesen hatte, dass bei Erwärmung des Blutes auf 52° die Blutkörperchen eigenthümliche Veränderungen erleiden, und Wertheim später (1868) ausserdem krystallisirten Blutfarbstoff in den Harncanälchen, und in einem Falle auch in den Capillaren der Arachnoidea gefunden hatte, lag der Gedanke nahe, dass diese Veränderungen wohl im Zusammenhange stehen möchten mit den schweren Symptomen, welche den sehr ausgedehnten Verbrennungen der Haut bei Menschen folgen und meist in kurzer Zeit zum Tode führen. Dieser Gedanke nahm in den Untersuchungen von Ponfick (1877) und von v. Lesser (Arch. f. pathol. Anatom. **79.** 248) bestimmtere Gestalt an. Letzterer hat die Ansicht ausgesprochen, dass der rasche Tod nach Verbrennungen verursacht werde durch eine acute Oligocythämie im functionellen Sinne. Wie die Schwere einer Kohlenoxydvergiftung von der Zahl der dadurch veränderten Blutkörperchen abhänge, so komme es bei der Verbrennung nur darauf an, wie viele rothe Blutkörperchen direct durch die Einwirkung der Hitze functionsunfähig geworden seien. Der Vf. hatte Gelegenheit, Beiträge zur Entscheidung dieser Frage zu liefern, indem er das Blut zweier, infolge einer ausgedehnten Verbrennung gestorbener Menschen zur Untersuchung bekam. Er beschreibt die Fälle, sowie die Methode, welche er zur Untersuchung des Blutes anwendete, genauer, und kommt zu dem Resultate, dass die Erklärung, welche v. Lesser giebt, unhaltbar ist. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 1—9. 15. Jan. Strassburg.)

A. J. Kunkel, Ueber das *Vorkommen von Eisen nach Blutextravasationen.* (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 40—53. 15. Jan. [4. Dec. 1880.] Würzburg.)

E. Drechsel, Ueber die *Bildung des Harnstoffes im thierischen Organismus.* Die Resultate aller Versuche, welche bis jetzt von verschiedenen Chemikern über diesen Gegenstand ausgeführt worden sind, führen zu folgenden Sätzen: der Harnstoff entsteht nicht direct aus dem Eiweiss, sondern der Stickstoff gewisser Amidosäuren, namentlich derjenigen, welche wir als Spaltungsproducte der Eiweisskörper kennen, wird im Organismus der Säugethiere zur Bildung von Harnstoff verwandt. Dasselbe findet statt bezüglich des im Ammoniak enthaltenen Stickstoffes, wobei indessen zu berücksichtigen ist, dass es in diesem Falle nicht gleichgültig ist, wenigstens beim Hunde nicht, mit welcher Säure verbunden das Ammoniak gereicht wird. Da nämlich in den Organismus des Hundes eingeführte Salzsäure daselbst durch Ammoniak neutralisirt wird, so wird verfütterter Salmiak zum allergrössten Theile als solcher wieder ausgeschieden, während z. B. kohlensaures Ammoniak in Harnstoff übergeht. Beim Kaninchen dagegen wird auch der Salmiak zur Harnstoffbildung verwandt.

Die Frage, in welcher Weise die Bildung des Harnstoffes aus den betreffenden Materialien vor sich geht, ist aber noch keineswegs entschieden. Der Vf. wurde durch frühere Versuche über die Bildung der Carbaminsäure bei der Oxydation von Glykokoll (**76.** 179) zu der Annahme geführt, dass der Harnstoff vielleicht aus carbaminsaurem Natron durch ein Ferment abgespalten werde; Schmiedeberg nimmt an, dass im Organismus aus dem durch Zersetzung der Amidosäuren entstandenen Ammoniak dessen kohlensaures Salz und aus diesem der Harnstoff gebildet werde. Da nun aber aus des Vf's. angeführten Versuchen hervorgeht, dass überall, wo Kohlensäure und Ammoniak zusammentreffen, beide sich unter Entstehung von Carbaminsäure, resp. carbaminsaurem Ammon vereinigen, so müssen diese Verbindungen als die Muttersubstanz des Harns betrachtet werden.

Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht haben aber die bisher vorliegenden *Versuche nicht geliefert* und konnten es auch nicht, da das Experiment am lebenden

Thiere zwar über das Schicksal der dem Organismus einverleibten Substanzen, allein nicht über den Mechanismus der dabei stattfindenden chemischen Processe Aufschluss geben. Die Versuche ausserhalb des Organismus, welche bis jetzt die Fehler der Harnstoffbildung berühren, sind aber sämmtlich unter Bedingungen ausgeführt worden, welche von denen im Organismus herrschenden verschieden sind. Der Vf. hat deshalb versucht, die Bildung des Harnstoffes durch Abspaltung von Wasser aus carbaminsaurem Ammon auf eine Art und Weise zu realisiren, wie sie innerhalb des Organismus auch stattfinden kann. Er sagte sich, dass die Abspaltung des Wassers nicht nothwendig durch wasserentziehende Mittel zu geschehen braucht, sondern auch durch aufeinanderfolgende Oxydation und Reduction geschehen könne, indem zuerst O, und dann H_2 entzogen werde, oder umgekehrt. Als geeignetes Mittel hierzu erschien ihm die Elektrolyse und zwar in der Weise, dass der Strom durch einen rasch wirkenden Commutator fortwährend umgekehrt wird; hierdurch wird jede Elektrode abwechselnd positiv und negativ und wirkt daher abwechselnd oxydirend und reducirend. Das Material der Elektrode war Platin und dieses wird, wie bereits durch eine frühere Mittheilung (**79.** 801) gezeigt wurde, dabei ziemlich stark angegriffen. Es entsteht ein reichlicher, weisser, pulveriger Niederschlag, welcher Platin enthält. Wird dagegen die Flüssigkeit nicht abgekühlt, so entsteht kein Niederschlag, indem sich ein lösliches Platinaminsalz bildet. In beiden Fällen wurde die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade stark eingedampft, der Rückstand, mit absolutem Alkohol ausgekocht, filtrirt, der Alkohol verdampft, der Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen, die Lösung abermals verdampft, der Rückstand nochmals mit wenig absolutem Alkohol behandelt und die Lösung mit 4 Vol. Essigäther versetzt. Nach ca. 15 Stunden wurde vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt und die Lösung verdunstet, wobei der Harnstoff auskrystallisirte, vermengt mit einer eigenthümlichen Substanz, welche auf dem Wasserbade schmilzt, auf heissem Wasser in Oeltropfen schwimmt und in Ammoniak löslich ist; ihre Natur konnte, der geringen Menge wegen, bisher noch nicht ermittelt werden. Um den Harnstoff möglichst zu reinigen, wurde derselbe in Wasser gelöst und aus der filtrirten Flüssigkeit mit salpetersaurem Quecksilberoxyd ausgefällt, wobei von Zeit zu Zeit mit Barytwasser neutralisirt wurde; der ausgewaschene Niederschlag wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, sodann durch Kohlensäure der Ueberschuss von letzterem entfernt und die Lösung mit kohlensaurem Baryt eingedampft; der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Alkohol verjagt, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Als eine weitere Krystallisation nicht mehr zu bemerken war, wurden die feuchten Krystalle zwischen Fliesspapier gut abgepresst, in wenig Wasser gelöst, filtrirt und die Lösung eingedampft. Die so erhaltenen Krystalle zeigten die Formen des Harnstoffes, lange Säulen, waren in Wasser sehr leicht löslich; die conc. wässerige Lösung gab mit Salpetersäure, Oxalsäure und Palladiumchlorür die für Harnstoff charakteristischen krystallinischen Niederschläge. Beim Erhitzen im Röhrchen schmolzen die Krystalle und entwickelten dann Kohlensäure und Ammoniak, die sich zu einem weissen Anfluge verdichteten neben geschmolzenen, krystallinisch erstarrenden Tröpfchen, welche als Biuret erkannt wurden; der Rückstand wurde allmälig fest und gab, in einem Tropfen verdünnten Ammoniaks gelöst, mit ammoniakalischer Kupferlösung nach einiger Zeit die charakteristischen violetten Kryställchen von cyansaurem Kupferoxydammoniak. War nun schon hierdurch die Identität des erhaltenen Körpers mit Harnstoff mit völliger Sicherheit nachgewiesen, so wurde doch noch folgender quantitativer Versuch angestellt. Eine Quantität möglichst reiner Krystalle wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Kalihydrat bis zu constantem Gewichte getrocknet, dasselbe betrug 0,0274 g. Nun wurden, in 3 Tropfen Wasser gelöst, 6 Tropfen verdünnter, reiner (ausgekochter) Salpetersäure (ohne Wirkung auf Jodkaliumkleister) hinzugefügt und bei gewöhnlicher Temperatur über Kalihydrat bis zu constantem Gewichte getrocknet. Erhalten wurden 0,0567 g salpetersaurer Harnstoff, woraus sich eine Gewichtszunahme von 106,9 p. c. berechnet, während eine solche von 105 p. c. zu erwarten stand. Das geringe Plus der gefundenen Menge erklärt sich durch den Umstand, dass unter einigen Kryställchen, welche besonders fest am Glase hafteten, noch eine Spur Feuchtigkeit beobachtet wurde. Jedenfalls ist die Uebereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Menge eine so grosse, wie sie angesichts der so geringen Menge Substanz nur gewünscht werden kann, und genügend, um jeden Zweifel an der Identität der fraglichen Substanz mit Harnstoff zu widerlegen.

Da die Platinelektroden bei dieser Harnstoffbildung stark angegriffen werden, so war die Vermuthung nicht ausgeschlossen, ob möglichenfalls das Platin selbst dabei von Einfluss sein könne. Der Vf. hat deshalb den Versuch unter Anwendung von Elektroden von sibirischem Graphit wiederholt und dasselbe Resultat erhalten.

Es ist sonach erwiesen, dass das carbaminsaure Ammon in schneller Aufeinanderfolge einer Oxydation *durch nascirenden* Sauerstoff und einer Reduction durch nascirenden

Wasserstoff ausgesetzt wurde, wurde ihm Wasser entzogen und Harnstoff gebildet. Die Processe selbst können wir uns durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\text{I. } NH_2.CO.O.NH_4 + O = NH_2.CO.O.NH_2 + H_2O$$
$$\text{II. } NH_2.CO.O.NH_2 + H_2 = NH_2.CO.NH_2 + H_2O.$$

Doch lässt sich vor der Hand nicht entscheiden, ob die Reihenfolge nicht die umgekehrte ist:

$$\text{I. } NH_2.CO.O.NH_4 + H_2 = NH_2.CO.NH_4 + H_2O$$
$$\text{II. } NH_2.CO.NH_4 + O = NH_2.CO.NH_2 + H_2O.$$

Vorläufig kommt es aber auch auf diesen Punkt nicht an, die Hauptsache bleibt der Nachweis, dass aus carbaminsaurem Ammon durch abwechselnde Oxydation und Reduction bei gewöhnlicher, resp. Körpertemperatur Harnstoff unter Abspaltung der Elemente des Wassers gebildet wird. Da nun nachweislich im lebenden Organismus sowohl Oxydationen als Reductionen stattfinden, so ist hierdurch eine vollständig befriedigende, und so weit möglich, auch experimentell bewiesene Erklärung für die Bildung des Harnstoffes im Organismus gegeben. Der Weg, auf welchem der Stickstoff der Eiweisskörper in die Form von Harnstoff gebracht wird, ist hiernach folgender: Zunächst werden die Albuminkörper gespalten, wobei Amidosäuren entstehen; diese letzteren werden völlig verbrannt unter Bildung von CO_2 und NH_3, welche sich in dem Verhältnisse von $CO_2:2NH_3$ sofort zu carbaminsaurem Ammon vereinigen; letzteres Salz endlich unterliegt einer Oxydation mit darauf folgender Reduction (resp. umgekehrt), wodurch es unter Verlust von H_2O in Harnstoff übergeführt wird. Alle hierbei stattfindenden Reactionen sind auch ausserhalb des Organismus unter Bedingungen, welche den in letzterem vorhandenen möglichst ähnlich waren, verwirklicht worden. (Journ. prakt. Chem. **22.** 476—88; 9. Nov. 1880.)

M. Nencki, Zur Geschichte der *Oxydationen im Thierkörper*. Bemerkung gegen E. Baumann und C. Preusse (S. 8.) (Journ. prakt. Chem. **23.** 87—96. 6. Dec. [Novbr.] 1880. Bern.)

A. J. Kunkel, Einige *Bemerkungen über das Verhalten der Alkaloïde im Thierkörper*. Nach Schiff verlieren die Alkaloïde einen Theil ihrer Wirkung, wenn sie zuerst das Pfortadergebiet durchwandern, und aus Versuchen von Jacques geht hervor, dass kleine Dosen von Alkaloïden (Nicotin in der Leber) gänzlich verschwinden und deshalb ohne Wirkung auf den Organismus sind, während sie, in die vena jugularis eingeführt, tödtlich wirken. Der gleiche Unterschied in der Wirkungsweise je nach der Auswahl der Applicationsstelle wurde von Jacques für Chinin, Atropin und Strychnin constatirt. Ferner giebt Héger an, dass die Leber grosse Mengen der verschiedenen Alkaloïde zurückhält, die Muskeln weniger als die Leber, die Lungen fast gar nichts.

Darnach werden also manche Alkaloïde an bestimmten Orten im Körper festgehalten, und am einfachsten erklärt sich dies durch eine Ablagerung in fester Form. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 54—56. 15. Jan. [4. Dec. 1880.] Würzburg.)

C. Preusse, Zur *Kenntniss der Oxydation aromatischer Substanzen im Thierkörper*. Nachdem Vf. die auf diesem Gebiete bereits durch Baumann, Nencki und Giacosa, Schultzen und Naunyn, sowie von Baumann und Herter zu Tage geförderten Resultate kurz erwähnt, giebt er als Zweck seiner Untersuchung an, festzustellen, in welcher Weise die Oxydation bei Phenolen stattfindet, welche neben dem Phenolhydroxyl in der Seitenkette Methylgruppen enthielten und zu ermitteln, ob isomere Verbindungen von solcher Zusammensetzung gleichartige Oxydationsproducte liefern. Hierzu wurden die drei Kresole gewählt und damit Fütterungsversuche an Hunden ausgeführt. Die Versuche mit p-Kresol ergaben, dass dasselbe zum grösseren Theile (wie Baumann und Herter schon früher gezeigt haben) in Aetherschwefelsäure übergeht und daneben p-Oxybenzoësäure entsteht. Aus o-Kresol dagegen wurde keine Salicylsäure, dafür aber Hydrotoluchinon gebildet, während auch hier der grössere Theil als Aetherschwefelsäure zur Ausscheidung gelangte. Metakresol endlich lieferte keine Metaoxybenzoësäure, auch kein Hydrotoluchinon, sondern wurde unverändert als Aetherschwefelsäure ausgeschieden.

Eine andere Versuchsreihe wurde mit p- und o-Bromtoluol ausgeführt, und es ergab sich, dass ersteres im Organismus keine durchgreifende Oxydation erfährt, es verhält sich analog dem p-Kresol, indem es wie das Toluol selbst zu p-Brombenzoësäure oxydirt wird, welches im Harn grösstentheils als Bromhippursäure erscheint. Neben dieser werden, wie bei Fütterungsversuchen mit allen aromatischen Verbindungen braune, nicht definirbare, harzige Körper gebildet, die wahrscheinlich Condensationen aus den erstgebildeten Oxydationsproducten darstellen. Das o-Bromtoluol wird im Organismus nicht analog dem o-Kresol oxydirt: der darnach entleerte Harn zeigte kein auffälliges Reductionsvermögen beim Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung und enthielt keine der Bromphenylmercaptursäure entsprechende schwefelhaltige Verbindung. Die Aetherschwefelsäuren waren

ebenso wenig vermehrt, wie nach p-Bromtoluol; es zeigte sich im Gegentheil eine Abnahme derselben.

Von höher substituirten Phenolen hat der Vf. noch die Oxydationsproducte untersucht, die aus dem Thymol gebildet werden. Der danach entleerte Harn ist reich an Aetherschwefelsäure und enthält zwei Säuren, von denen die eine sehr leicht löslich ist, aber nicht isolirt werden konnte; die andere zeigt die Eigenschaften eines mit den Wasserdämpfen nicht flüchtigen Phenoles, vielleicht Hydrothymochinon. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 57—66. 15. Jan. [18. Dec. 1880.] Berlin, Physiol. Inst.)

N. Lunin, Ueber die *Bedeutung der anorganischen Salze für die Ernährung des Thieres.* Aus Versuchen von FÖRSTER (Ztschr. f. Biologie 9) geht hervor, dass Thiere, welche nur mit Fett, Stärkemehl und ausgelaugten Fleischrückständen gefüttert werden, rasch zu Grunde gehen, woraus F. den Schluss zog, dass der im Stoffgleichgewichte sich befindende Organismus gewisser Salze bedarf. BUNGE macht in Bezug hierauf aufmerksam, dass bei der Oxydation des Eiweisses Schwefelsäure entsteht, welche bei der normalen Nahrung jedenfalls von darin enthaltenen basischen oder kohlensauren Salzen gebunden wird, dass dagegen, wenn die Nahrung keine derartigen Salze enthält, diese den Geweben des Organismus durch die Schwefelsäure entzogen werden müssen, und dass hierin wahrscheinlich die Ursache des raschen Zugrundegehens der Versuchsthiere liegt. Der Vf. hat auf BUNGE's Veranlassung die Richtigkeit dieser Erklärung geprüft, indem er Versuche mit Mäusen ausführte. Diese wurden mit coagulirter und gut ausgewaschener Milch und Zucker gefüttert, zum Trinken erhielten sie destillirtes Wasser. Nachdem auf diese Weise ihre Lebensdauer constatirt war, gab man bei der zweiten Versuchsreihe eine dem Schwefelgehalte des Caseïns entsprechende Menge kohlensaures Natron der Nahrung bei, worauf sich die Lebensdauer auffallend verlängerte, woraus sich die Wahrscheinlichkeit der obigen Annahme von BUNGE ergab, was noch um so mehr der Fall war, als man nach Zusatz von Chlornatrium statt des kohlensauren Natriums keine Verlängerung der Lebensdauer erzielte, und dass man andererseits durch Beigabe einer künstlichen Salzmischung, welche alle Aschenbestandtheile der Milch enthielten, auch nur dieselbe Lebensdauer erreichte, wie durch Zusatz von kohlensaurem Natrium allein. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 31—39. 15. Jan.)

O. Kellner, *Untersuchungen über die Proteïnverdauung.* Gelegentlich der Naturforscherversammlung in Baden machte Vf. bereits Mittheilung über einige Untersuchungen, die er über den Gehalt der Fäces der Herbivoren an stickstoffhaltigen Verdauungssekreten angestellt hatte (**80.** 378). Die Menge des Stickstoffs, welcher in Gallenfarbstoffen, Gallensäuren und Taurin gebunden in den Fäces von Schafen zur Ausscheidung gelangt, stellte sich nach den damaligen Ergebnissen in ein gerades Verhältniss zu der Menge der verdauten Trockensubstanz und erwies sich in Fütterungsversuchen mit leicht verdaulichen proteïnarmen Vegetabilien als von erheblichem Einflusse auf die Gestaltung der Verdauungscoëfficienten des Rohproteïns. Fütterungsversuche, die er zu Anfang dieses Jahres mit einem Hammel vornahm, bestätigten dieses Ergebniss in vollem Umfange: mit der Menge Stärkemehl (Reisstärke), welche zu einer Normalration zugegeben wurde, stieg die Quantität der nach SCHULZE-MÄRCKER'schem Verfahren ermittelten stickstoffhaltigen Stoffwechselproducte annähernd proportional; ebenso der etwas höher liegende Gehalt der Faeces an stickstoffhaltigen Substanzen nicht eiweissähnlicher Natur.

Weitere Untersuchungen an mehr als 25 Futtermitteln, die in Versuchen am Thiere bereits auf ihre Verdaulichkeit geprüft worden waren, liessen erkennen, dass auch die anderen aus dem Thierkörper stammenden stickstoffhaltigen Substanzen des Kothes (Mucin etc.) der obigen Gesetzmässigkeit zu folgen scheinen. Eine Vergleichung nämlich der Verdauungscoëfficienten, welche am Thier und durch Einwirkung sauren Magensaftes nach dem von STUTZER bei Mohnkuchen angewandten Verfahren erhalten wurden, ergab, dass die auf letzterem Wege erhaltenen Zahlen stets höher liegen, als die durch Ausnützungsversuche ermittelten Werthe, und zwar im Allgemeinen um so höher, je weniger verdauliche Stickstoffverbindungen und je mehr verdauliche Trockensubstanz das betreffende Futtermittel enthält. Als ein Beispiel hierfür greift Vf. folgende Zahlen aus seinen Untersuchungsergebnissen heraus:

	Stickstoff in der Trockensubstanz p. c.	Verdauungscoëfficienten		
		Trockensubstanz Thier	Rohproteïn	
			Thier	Magensaft
Weizenstroh	0,556	45,0	14,3	41,9
Wiesenheu	1,705	54,5	54,7	64,9
Weidegras	2,824	67,9	79,1	87,3
Sesamkuchen	7,855	69,3	90,3	94,1
Gerste	2,347	83,5	80,3	95,0

Aus 100 Thln. Trockensubstanz wurden durch Magensaft an Stickstoff mehr verdaut, als in den Versuchen am Thiere:

Weizenstroh	Wiesenheu	Weidegras	Sesamkuchen	Gerste.
0,153 g	0,174 g	0,242 g	0,298 g	0,345 g

Bezieht man diese letzteren Werthe auf 100 g verdauliche Trockensubstanz, so erhält man im abgerundeten Durchschnitt 0,4 g Stickstoff. Diese Menge scheint sich bei den verschiedenen Futtermitteln nur wenig zu ändern — sie ist bei schwer verdaulichen, rohfaserreichen Stoffen etwas niedriger und bei leichter verdaulichen etwas höher —; sie repräsentirt auch annähernd den absoluten Werth, um welchen die Verdauung des Rohproteïns nach den verschiedensten hierüber angestellten älteren und neueren Versuchen durch je 100 g Kleber, Fleischmehl*, Stärkemehl, Zucker und Gummi deprimirt wird, sie scheint sogar für die verschiedenen Gattungen der landwirthschaftlichen Nutzthiere (Pferd, Rind, Schaf und Ziege) ziemlich constant zu sein.

In Erwägung dieser Verhältnisse, sowie namentlich auch des Umstandes, dass die Eiweissverdauung und Resorption im Darmkanal eine scharf abgegrenzte ist — Peptone konnte man in den Fäces von Pferd und Schaf bei sorgfältiger Untersuchung nicht nachweisen — wird man zu der Annahme gedrängt, dass die Menge von 0,3—0,5 g Stickstoff demjenigen Quantum stickstoffhaltiger Sekrete entspricht, welches nach der Verdauung von je 100 g beliebig zusammengesesetzter organischer Substanz mit den unverdauten Futterresten aus dem Organismus der Herbivoren entfernt wird.

Die vermeintliche Depression der Proteïnverdauung infolge leicht verdaulichen stickstoffarmen oder stickstofffreien Beifutters würde sich hiernach in ganz einfacher Weise erklären und bei Ausnützungsversuchen durch einfache Rechnung eliminiren lassen. (C.-Bl. f. Agr. Chem.; vom Vf. eingesandt, [Oct. 1880]. Hohenheim).

Josef Lazarski, Ueber den *Einfluss der Blausäure auf Athmung und Kreislauf.* In geringen Dosen (0,001 auf ein Kilogramm Körpergewicht) erhöht die Blausäure vorübergehend die Leistungen der Medulla oblongata. Dem entsprechend ändern sich Athmung, Blutdruck und Pulzfrequenz, die letztere infolge einer centralen Vagusreizung. In grösseren Dosen wirkt die Blausäure lähmend auf die Nervencentren sowohl der Medulla oblongata, wie auch auf die Gefässnervencentren des Rückenmarks. Alle diese Centren werden unempfindlich gegen eine Steigerung der natürlichen inneren Reize, sowie auch gegen starke von aussen zugeführte Reize (Inductionsströme, Gifte). Die Abnahme der Pulzfrequenz bei grösseren Dosen und durchschnittenen Vagis ist keine Folge der Accelerans-Lähmung, keine Folge des gesunkenen Blutdruckes, es bleibt nur die Annahme einer Wirkung auf das Herz selbst übrig. Der rapide Tod bei sehr grossen Dosen ist in erster Reihe durch eine rapide Lähmung der Medulla oblongata bedingt. (Wien. Anz. 1881. **11.** [13.*] Jan. Wien, pharmokol. Inst.)

Hugo Schulz, Ueber die *Wirkungsweise des Oxaläthylin.* Der Vf. beschreibt Versuche über die physiologische Wirkung an Fröschen. (Ber. Chem. Ges. **13**. 2353—54. 10. Jan. [14. Dec. 1880.] Bonn.)

* Diese beiden Futtermittel wurden vom Vf. als absolut verdaulich in Berechnung gezogen.

Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls,

von

ROBERT SACHSSE.

Der Farbstoff der grünen Pflanzenorgane, das Blattgrün oder Chlorophyll, tritt in den Zellen innig verbunden mit anderen Stoffen in Gestalt sogen. Chlorophyllkörner auf. Dieselben sind dem Protoplasma eingebettet und bestehen aus einer an sich farblosen, dem übrigen Protoplasma chemisch nahestehenden Grundsubstanz, die durch geringe Mengen des Farbstoffes grün gefärbt ist. Durch gewisse Lösungsmittel kann man den Farbstoff in Lösung bringen, und da hiernach die entfärbte Grundsubstanz nach Grösse und Form nicht merklich verändert erscheint, so lässt sich schon hieraus auf den geringen Antheil des Farbstoffes an dem intacten Chlorophyllkorne schliessen.

Indess hat man doch die Menge des Chlorophylls in den Chlorophyllkörnern bedeutend unterschätzt, wenn man, wie das mehrfach geschehen, die Behauptung aufgestellt hat, der gesammte Farbstoff der Blätter eines grossen Baumes würde im isolirten Zustande für eine Elementaranalyse nicht ausreichend sein, oder, sämmtliche Blätter eines grossen Baumes würden nur einige Quentchen Farbstoff zu liefern im Stande sein. Ich habe bei meinen Untersuchungen immer aus etwa 125 kg frisch gewogener Blätter ungefähr 100 g eines später näher zu beschreibenden Körpers gewonnen, den ich Phyllocyanin nenne. Diese Substanz ist nicht mehr unverändertes Chlorophyll, entsteht aber durch Abspaltung, also Gewichtsverminderung aus diesem. Bringt man dann ferner in Anschlag, dass bei solchen Operationen niemals die ganze Menge des grünen Farbstoffes gewonnen wird, sondern die extrahirten Blätter immer noch deutlich, wenn auch schwächer grün gefärbt zurückbleiben, dass ferner 125 kg bei weitem noch nicht die ganze Blattmasse eines grossen Baumes repräsentiren, so wird man wohl die obigen Angaben über den Antheil des grünen Farbstoffes an der Zusammensetzung des ganzen Chlorophyllkornes für stark übertrieben halten müssen.

Jedoch bleibt an jenen Schätzungen immerhin genug wahr, um das Chlorophyll zu einem sehr kostbaren chemischen Präparate zu machen, dessen Herstellung in den zur chemischen Untersuchung ausreichenden Mengen einen bedeutenden Aufwand von Hülfsmitteln verlangt. Aus diesem Umstande erklärt sich zum Theil die längere Vernachlässigung, welche das Chlorophyll seitens der Chemie gefunden hat.

Zu diesen äusseren, der Chlorophyllforschung sich entgegenstellenden Schwierigkeiten kam noch hinzu, dass der ganze Lohn der mühsamen Arbeit ein geringfügiger scheinen musste, so lange der grüne Farbstoff als eine zwar merkwürdige, aber ohne weiteren Zusammenhang dastehende Erscheinung angesehen wurde. Es war daher ein neuer Anstoss gegeben, als der Botaniker SACHSS zuerst das Chlorophyll in Zusammenhang brachte mit einem der wichtigsten physiologischen Processe, mit der Assimilation des Kohlenstoffes oder mit der Reduction der Kohlensäure.

Das häufige, ja regelmässige Vorkommen von Stärkekörnern in Chlorophyllkörnern war bereits früheren Beobachtern aufgefallen, ohne zu weitergehenden Folgerungen Anlass zu geben. SACHSS zog aus den Beobachtungen seiner Vorgänger, sowie aus eigenen, den Schluss, dass nur in den Chlorophyllkörnern Stärke durch Reduction der Kohlensäure unter Mitwirkung des Lichtes erzeugt werde, dass dagegen alle nicht grünen Theile ihre Stärke aus dem von dem Chlorophyll bereiteten Materiale beziehen, oder dass sie gar keine Stärke, sondern andere Zellstoffbildner enthalten, deren Material aber doch in letzter Instanz vom Chlorophyll grüner Pflanzen in Form von Stärke erzeugt wird.

Das durch Chlorophyll gefärbte individualisirte Protoplasma wurde nach dieser Entdeckung eines der wichtigsten Organe des pflanzlichen Lebens, und da man nirgends anders bei ungefärbtem Protoplasma eine gleiche Wirkung beobachtete, so war es weiter naturgemäss, dass man in dem grünen Farbstoffe allein das eigentliche Agens erblicken musste, unter dessen Einfluss die Zersetzung der Kohlensäure, die Entstehung von verbrennlicher Substanz aus verbrannter erfolgen könne.

Die ganz hervorragende Rolle, welche dem Chlorophyll somit zugetheilt war, lässt das Interesse erklärlich erscheinen, mit dem von nun an dieser Stoff verfolgt wurde. Die vielfältigen Versuche, die gemacht wurden, die Reduction der Kohlensäure als Folge und Wirkung gewisser Eigenschaften des grünen Farbstoffes zu erklären, blieben indess ohne durchgreifenden Erfolg. Man kam über den allgemeinen Satz, das Chlorophyll ist bei der Assimilation betheiligt, nicht hinaus, die Art der Betheiligung blieb unaufgeklärt.

Bei dieser Sachlage schien es mir erlaubt, den Prüfstein einer neuen Hypothese an das Chlorophyll anzulegen, deren ich hier kurz gedenken muss, weil sie mir den Gesichtspunkt zur Anstellung von Versuchen gegeben hat, die, so weit dies der Methode der chemischen Forschung überhaupt möglich, zur Aufklärung des räthselhaften Chlorophyllfarbstoffes beitragen werden.

Die fragliche Hypothese lautet kurz ausgesprochen: Das Chlorophyll ist nicht die Ursache der unter Mitwirkung des Lichtes und Protoplasma's stattfindenden Reduction der Kohlensäure, sondern es ist das erste Product der Reduction selbst, die zu Stande kommt durch uns gänzlich unbekannte Verhältnisse des Protoplasmas unter Beihülfe des Lichtes. Demgemäss muss das erste Reductionsproduct, das Chlorophyll, in der Pflanze fortwährend in die bis jetzt für primär geltenden Reductionsproducte, Stärke und Kohlehydrate überhaupt sich verwandeln. Wenn trotz dieses fortlaufenden Verwandlungsprocesses des Chlorophylls die assimilirende Pflanze nicht aufhört, grün zu erscheinen, so hat man den Grund in der daneben andauernden Neubildung des Chlorophylls durch Reduction der Kohlensäure zu suchen. *

Die vorstehende Hypothese war einer experimentellen Prüfung zugänglich. War wirklich in der Natur ein Uebergang von Chlorophyll in Kohlehydrate möglich, so liess sich über die Möglichkeit, diesen Vorgang auch künstlich nachzuahmen und damit die Richtigkeit der Hypothese zu beweisen, nicht ohne weiteres absprechen. In der Voraussetzung, der Uebergang von Chlorophyll in Kohlehydrate werde durch weitere Reduction des ursprünglich durch Reduction aus Kohlensäure entstandenen Chlorophylls bewirkt, versuchte ich zuerst die Wirkung von Reductionsmitteln auf Lösungen des möglichst gereinigten Chlorophylls, und zwar speciell des Natriums. Die hierbei eintretende Reaction bildet die Grundlage aller meiner späteren Untersuchungen.

Zur Herstellung der Chlorophylllösung benutzte ich theils die Blätter von Primula elatior, theils und hauptsächlich die von Allium ursinum des sogen. Knoblauches. Die Blätter werden in Portionen von etwa je 60 kg erst mit Wasser abgekocht, um sie zu tödten, weil erfahrungsmässig aus den getödteten Chlorophyllkörnern der Farbstoff durch nachherige Lösungsmittel leichter ausgezogen wird, als aus frischen, lebensfähigen. Nachdem die Blätter durch Abpressen möglichst vom Wasser befreit sind, werden sie zweimal hintereinander mit Spiritus, und dann nach Entfernung des Spiritus zweimal mit leichtem Benzin aus Petroleum von dem

---

* Bezüglich der Gründe, durch die ich die Hypothese zu stützen suchte, verweise ich auf *meine früheren Schriften*: Chemie und Physiologie der Farbstoffe S. 54 und Phytochemische *Untersuchungen I. 1.*

spec. Gew. von 0,7 in der Siedehitze behandelt. Die tief dunkelgrün gefärbten Alkohol- und Benzinauszüge werden vereinigt. Sie mischen sich nicht, sondern das specifisch leichtere Benzin schwimmt oben auf, während die alkoholische Lösung am Boden des Gefässes sich ansammelt.

Diese längt bekannte Operation hat den Zweck, gewisse gelbe, ihrer Natur nach bis jetzt unbekannte Farbstoffe, die sich neben den grünen Farbstoffen im Blattgrün vorfinden, möglichst abzuscheiden. Die beiden Lösungsmittel, der Alkohol und das Benzin, besitzen nämlich gegen die genannten Farbstoffe ein verschiedenes Lösungsvermögen. Die gelben Farbstoffe lösen sich leichter in Alkohol als in Benzin, umgekehrt die grünen leichter in Benzin als in Alkohol. Schichtet man also eine Benzinlösung über eine Alkohollösung, so tritt allmälig auch der in dem Alkohol gelöste grüne Farbstoff in das Benzin über, während umgekehrt der in dem Benzin mitgelöste gelbe Farbstoff in den Alkohol überwandert. Eine durchgreifende Trennung beider Classen von Farbstoffen wird übrigens dadurch nicht erreicht. Es bleiben immer noch sehr bedeutende Antheile des grünen Farbstoffes im Alkohol, andererseits sehr beträchtliche Mengen des gelben Farbstoffes im Benzin.

Nach mehrtägigem Stehen wird die aufschwimmende Benzinlösung abgehoben und mit Natriumstückchen beschickt, die sofort, jedenfalls auf Kosten der in dem Benzin vertheilten geringen Mengen von Alkohol, eine geringe aber nachhaltige Entwickelung von Wasserstoff veranlassen. Nach einiger Zeit, oft erst bei grösseren Mengen nach Verlauf von 8—14 Tagen, lässt sich der Eintritt einer Trübung beobachten, die mit der Zeit stärker wird, und dann, einen voluminösen Niederschlag bildend, allmälig zu Boden sinkt. Die überstehende Flüssigkeit erhält mit fortschreitender Klärung eine immer reinere goldgelbe bis orange Färbung, weil nunmehr die mitgelösten gelben Farbstoffe sich geltend machen können.

Es tritt hierbei ab und zu die Erscheinung ein, dass sich zwar ein Niederschlag bildet, die überstehende Flüssigkeit aber trotzdem grün gefärbt bleibt. In diesem Falle schüttelt man die Flüssigkeit nach Entfernung des grünen Niederschlages und des etwa noch vorhandenen Natriums mit etwas Wasser, wobei der in dem Benzin noch vorhandene grüne Farbstoff in das Wasser übertritt und dann durch Eindampfen ebenfalls gewonnen werden kann. Ein anderer Kunstgriff, der gleichfalls zum Ziele führt und jedenfalls mit einer später zu erwähnenden Reaction des grünen Farbstoffes zusammenhängt, besteht im Einleiten von Kohlensäure. Die Flüssigkeit entfärbt sich hierdurch rasch und der Niederschlag sinkt zu Boden.

Die auf eine oder die andere Weise gewonnenen Niederschläge werden abfiltrirt und durch Waschen und Auskochen mit Benzin gereinigt. Die gelben Farbstoffe bleiben in der Benzinlösung und werden später einer kurzen Besprechung unterworfen werden. Zunächst wenden wir uns zu dem grünen Farbstoff.

Derselbe stellt im getrockneten Zustande eine dunkelgrüne, fast schwarze Masse dar von seifenartiger Consistenz, die sich leicht in absolutem Alkohol zu einer feurig grünen, prachtvoll fluorescirenden Flüssigkeit löst. Auch in Wasser ist die Substanz leicht löslich, die wässerige Lösung ist ebenfalls feurig grün, zeigt aber eine weniger intensive Fluorescenz als die alkoholische Lösung. Auch die weiteren optischen Eigenschaften des Farbstoffs zeigen mit denen des gänzlich intacten Chlorophylls, wie man es in einfachen Blattauszügen hat, grosse Uebereinstimmung. Ich lege aber namentlich Gewicht auf die prachtvolle Fluorescenz, da man weiss, wie schnell durch sehr leichte chemische Eingriffe namentlich die Fluorescenz-Erscheinungen am Chlorophyll geändert werden.

Der Farbstoff zeigt einige interessante Reactionen. Versetzt man seine wässerige Lösung mit der Lösung eines Metallsalzes, z. B. von Kupfersulfat, so entsteht

sofort der dunkelgrüne, voluminöse Niederschlag eines Kupfersalzes. In dem farblosen Filtrat lässt sich eine Substanz nachweisen, die farblos und amorph ist und fast die Zusammensetzung eines Kohlehydrats besitzt, nur dass sie mehr Wasserstoff enthält, als den Kohlehydraten zukommt. Dieser Körper besitzt die ausgezeichnete Eigenschaft, durch kurze Einwirkung von Säuren in eine andere Substanz überzugehen, welche die hauptsächlichsten Reactionen eines Zuckers der Dextrosegruppe zeigt. Wie schon aus der Zusammensetzung der Substanz zu schliessen ist, lässt sich durch Einwirkung von Säuren indess nicht die ganze Masse in Zucker überführen, sondern nur ein Theil. Der Versuch zeigte, dass etwa die Hälfte der ganzen Masse durch Einwirkung von Säuren in Zucker übergehen kann. (Vgl. phytochemische Untersuchungen I. S. 41).

Noch instructiver als die Behandlung des ursprünglichen fluorescirenden Farbstoffes mit Metallsalzen scheint mir die Behandlung mit Säuren zu sein. Versetzt man die wässerige Lösung des Farbstoffes mit etwas Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction, so wird die ursprünglich feurig grüne Lösung sofort trübe gelbgrün. Einige Minuten später ballt sich ein Niederschlag zusammen, der dem oben erwähnten Metallsalzniederschlag entspricht. Bemerkenswerth ist, dass eine ganz ähnliche Zersetzung, wie die wässerige Lösung durch Salzsäure oder andere starke Säuren erfährt, auch durch Einleiten von vollständig reiner Kohlensäure bewirkt wird. Auch in diesem Falle wird die anfangs smaragdgrüne Lösung trübe gelbgrün, ganz wie auf Zusatz von Salzsäure, aber es tritt allerdings auch bei fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure keine Zusammenballung eines Niederschlags ein, so dass man, um diese zu bewirken, noch etwas Salzsäure hinzufügen muss.

Der genauere Verfolg der bei der Behandlung mit Salzsäure stattfindenden Reaction zeigt auch hier das Auftreten jenes bereits erwähnten, den Kohlehydraten nahestehenden Stoffes, der in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Ausserdem lässt sich als Bestandtheil des Niederschlages ein im trockenen Zustande fast schwarzer Farbstoff nachweisen, für den ich die von Fremy herrührende Bezeichnung Phyllocyanin adoptire. Wir werden später sehen, dass dies ein Collectivname für verschiedene Stoffe sehr ähnlicher Natur ist. Endlich finden sich unter den Zersetzungsproducten des grünen Farbstoffes durch Säuren noch zwei Substanzen, die jedenfalls zur Klasse der später genauer zu besprechenden gelben Farbstoffe gehören, und noch eine dritte, die ich vorläufig ihrer äusseren Eigenschaften wegen kurz als Fett bezeichnen will. Sie bildet eine ölförmige Masse, in der sich mit der Zeit feste Ausscheidungen bilden.*

Alle die eben genannten Substanzen treten bei der Zersetzung des primären, grünen, fluorescirenden Stoffes auf. Es fragt sich nur, ob man sicher sein kann, dass es sich hier um eine wirkliche Zersetzung eines chemischen Moleküls handelt, dessen ehemalige Componenten in den erwähnten Producten vorliegen, oder ob diese Zersetzung nichts weiter ist, als die Entmischung eines mechanischen Gemenges dieser Stoffe.

Nach allen Anzeichen muss ich mich für den ersten Fall entscheiden. Die ursprünglich fluorescirende Substanz verhält sich durchaus homogen. Sie ist in Mitteln löslich, wie in absolutem Alkohol, ja sogar noch in einem Gemenge von diesem mit ziemlich viel Benzin, in denen einzelne der bei der Zersetzung entste-

---

* Ich habe die genannten Stoffe noch nicht quantitativ untersuchen können. Ihre Trennung von einander habe ich beschrieben in den Sitzungsberichten der Naturforsch. Gesellschaft zu Leipzig, Jahrgang 1880, S. 21. Möglicherweise gehört die Substanz, die ich oben im Text als Fett bezeichnet habe, ebenfalls noch zur Gruppe der gelben Farbstoffe, die allmälig in wahre Fette oder Fettsäuren überzugehen scheint.

henden Producte, wie die Zucker erzeugende Substanz nicht entfernt mehr löslich sind. Es werden ferner fundamentale Eigenschaften der Substanz durch die Säurewirkung geändert. Die prachtvolle rothe Fluorescenz ist total geschwunden, das Phyllocyanin, dasjenige Spaltungsstück, in dem die Eigenschaften des ursprünglichen Körpers am treuesten erhalten sind, lässt sich mit Hülfe von Alkalien zwar auch in wässerige Lösung bringen, aber die wässerige Lösung sieht dann trübe gelb- bis braungrün aus und lässt die Fluorescenz-Erscheinungen vermissen, wie sie auch ein anderes Absorptionsspektrum besitzt.

Endlich ist auch die Zusammensetzung des ursprünglichen fluorescirenden Farbstoffes eine constante und lässt sich durch Einwirkung indifferenter Lösungsmittel kaum ändern. Ihre Zusammensetzung nach mehrfachen Reinigungsoperationen war folgende:

1. Angewandt:	0,3038 g,	gefunden:	0,2525 g H_2O, 0,6792 g CO_2
2. „	0,4118 g	„	7,0 ccm N bei 769 mm und 16°
3. „	0,612 g	„	0,064 g Asche.

Hieraus ergiebt sich:

Kohlenstoff	60,96
Wasserstoff	9,21
Stickstoff	1,99
Asche	10,46

Die Asche war vorzugsweise natriumhaltig, ausserdem liess sich in ihr noch Phosphorsäure und Magnesium, aber kein Eisen nachweisen.

Das Präparat von der eben angegebenen Zusammensetzung wurde darauf in wenig absolutem Alkohol gelöst, wobei nur ein sehr geringer, nach dem Trocknen zerreiblicher Rückstand blieb. Die klar filtrirte alkoholische Lösung wurde dann mit ihrem dreifachen Volum Benzin versetzt. Hierdurch entstand ein sehr bedeutender schmieriger Niederschlag, von dem die noch intensiv grün gefärbte Lösung einfach abgegossen werden konnte. Letztere wurde sodann eingedampft. Der Verdampfungsrückstand sah dem früher analysirten Präparate durchaus ähnlich und glich ihm auch in den Lösungsverhältnissen, sowie in den übrigen Reactionen.

Die Analysen dieses Präparates ergaben nun folgende Zahlen:

1. Angewandt;	0,4025 g,	gefunden:	0,3375 g H_2O, 0,9087 g CO_2
2. „	0,4575 g	„	0,3870 g H_2O, 1,0380 g CO_2
3. „	0,352 g	„	6,0 ccm N bei 763 mm und 16°
4. „	0,4625 g	„	0,051 g Asche.

Hieraus folgt in Procenten:

Kohlenstoff	61,56	61,88
Wasserstoff	9,31	9,39
Stickstoff	1,99	—
Asche	11,00	—

Der Vergleich dieser Zahlen mit den obigen lehrt, dass die Zusammensetzung der Substanz durch die theilweise Fällung, bei welcher nahezu die Hälfte derselben verloren gegeben wurde, nicht wesentlich verändert worden ist. Es ist somit wohl nicht zu weit gegangen, wenn ich behaupte, dass auch die analytischen Resultate, ebenso wenig wie die äusseren Eigenschaften, Anlass geben, die Substanz für ungleichartig zu halten.

Sind die eben gemachten Bemerkungen richtig, so hat der untersuchte fluorescirende Farbstoff also eine höchst complicirte Zusammensetzung. Obgleich der-

selbe nicht mehr gänzlich inactives Chlorophyll ist, so steht er doch diesem, wie seine Eigenschaften zeigen, noch ausserordentlich nahe, und man wird um so weniger Bedenken tragen dürfen, dem gänzlich unveränderten Chlorophyll mindestens eine ähnliche complicirte Zusammensetzung zuzugestehen, als bei der Reaction des Natriums auf die Benzinlösung des Chlorophylls, durch welche unser Farbstoff gewonnen wurde, jedenfalls eher eine Vereinfachung, als eine Complicirung des Moleküls erwartet werden darf. Die Verhältnisse werden noch complicirter, wenn man die Substanz, die ich bis jetzt Phyllocyanin genannt habe, einer genaueren Analyse unterwirft.

Zur Darstellung der unter dieser Collectvibezeichnung zusammengefassten Körper kann man verschiedene Wege einschlagen. Man kann den ursprünglichen, durch die Einwirkung des Natriums erhaltenen fluorescirenden Niederschlag in wässeriger Lösung durch Metallsalze zersetzen, oder man kann zu gleichem Zwecke verdünnte Salzsäure anwenden, die man vorsichtig der wässerigen Lösung so lange zufügt, bis eben eine schwachsaure Reaction hervortritt. Im ersteren Falle — ich wandte Kupfersulfat als zersetzendes Mittel an — erhält man einen grünen voluminösen, in Wasser vollständig unlöslichen Niederschlag, der sich auswaschen, trocknen, und dann, in fein gepulvertem Zustande in Alkohol suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzen lässt. Hierbei tritt der vom Kupfer befreite Farbstoff in den Alkohol über und kann weiter durch Eindampfen desselben gewonnen werden. —

Einfacher ist die Darstellung mit Salzsäure. Der damit entstehende dunkelgrüne Niederschlag wird einfach abfiltrirt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, dann auf dem Wasserbade getrocknet.

In beiden Fällen, mag man mit Metallsalzen oder mit Salzsäure operirt haben, sind die erhaltenen Producte schwer löslich in Benzin, sie lassen sich daher mit diesem Mittel in der Kälte, ja sogar in der Siedehitze behandeln. Hierbei erleidet man freilich in Anbetracht der Knappheit des Materiales höchst beklagenswerthe Verluste, erlangt aber dafür wenigstens die volle Sicherheit, dass alle Fette, beziehentlich Fettsäuren, die nach Lage der Sache möglicherweise als Verunreinigungen in die Präparate mit eingegangen sind, sicher und vollständig entfernt werden.

Die nach den angedeuteten Methoden gereinigten Phyllocyaninpräparate sind dunkelgrüne, bis fast schwarze, leicht zu Pulver zerreibbare Massen von insofern fettartigem Habitus, als sie in Wasser unlöslich sind, ja sogar schwer von Wasser benetzt werden. Füge ich zu dieser kurzen Charakteristik noch hinzu, dass sie sämmtlich stickstoffhaltig sind, so dürfte alles erschöpft sein, was sich von den Körpern dieser Gruppe Gemeinsames aussprechen lässt, denn im Uebrigen herrscht eine wahrhaft staunenswerthe Mannigfaltigkeit.

Ich habe diese Erfahrung bereits gelegentlich einer früheren Arbeit gemacht, bei welcher in der früher erwähnten Weise Kupfersulfat zur Zersetzung des ursprünglichen Natriumniederschlages verwendet wurde. Da diese Resultate indess bereits publicirt sind, so gehe ich genauer nur auf die Verhältnisse ein, wie sie sich bei Verwendung von Salzsäure gestalten.

Das trockne, mit Benzin hinreichend ausgekochte Phyllocyanin erweist sich bereits bei Behandlung mit heissem absoluten Alkohol als nicht homogen. Es geht hierbei ein Theil rasch in Lösung, ein anderer dagegen widersteht so kräftig, dass er wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht werden kann, ohne viel an diesen abzugeben. Nach diesem Verhalten hat man also zwei Präparate, das eine fast in Alkohol unlöslich, das andere leicht in diesem löslich und durch Verdampfen desselben in fester Form wieder gewinnbar. Aber noch mehr: Wenn man die siedend heisse alkoholische Lösung rasch von dem Schwer- oder Unlös-

lichen abfiltrirt, so trübt sie sich beim Erkalten, und es scheidet sich aus ihr ein Niederschlag ab, der durch Filtriren, Auswaschen mit kaltem Alkohol und Abpressen gereinigt werden kann. Selbstverständlich musste ich diese beim Erkalten erfolgende Ausscheidung zunächst für identisch halten mit dem schwer- aber doch nicht ganz unlöslichen Antheile. Die folgenden Analysen widersprechen indessen ganz entschieden dieser Auffassung. Die Resultate derselben waren nach Abzug des Aschengehaltes, der nur bei dem in Alkohol schwer löslichen Antheile erheblich (3 p. c.) folgende: (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Platindruckverfahren. Gewöhnliches Zeichenpapier oder photographisches Rohpapier wird mit einem Ueberzuge von Stärkekleister versehen und nach dem Trocknen auf einer Lösung von oxalsaurem Eisenoxydul und von Platinchloridkalium schwimmen gelassen.* Dieses Papier hält sich im trocknen Raume unbegrenzt lange, es ist dreimal so empfindlich wie gesilbertes Eiweisspapier, den Fortschritt des Druckens beobachtet man ebenso wie bei letzterem durch Nachsehen, gekräftigt wird das Bild durch Schwimmenlassen auf einer Lösung von oxalsaurem Kali; dann wird der Abdruck in sehr verdünnter Salzsäure, schliesslich in reinem Wasser gewaschen und getrocknet. Man sieht, das Verfahren ist sehr einfach; das Resultat ist ein Abdruck in schwarzem, in's bläuliche spielendem Tone, ganz ohne Glanz, der bei Landschaften lebhaft an eine Radirung erinnert; die tiefsten Schatten sind reich sammtschwarz, die ganze Wirkung ist eine sehr ruhige. Die Lichter kommen äusserst rein, auch der weisse Fond bei Portrait-Vignetten. Besonders eignet sich das Zeichenpapier zu Landschaften und Reproductionen, es liefert sehr kräftige und brillante Abdrücke; auch eignet es sich vortrefflich zur Ausführung in Kreide, Tusche oder Wasserfarben. Das präparirte Papier, welches im Handel zu haben ist, erfordert Schutz gegen Feuchtigkeit. Es ist von hellgelber Farbe. Ueber dem Belichten wird es graubraun und schliesslich schmutziggelb. Diese letztere Färbung zeigt an, dass das Eisensalz gänzlich reducirt ist und dass das Licht nicht weiter wirkt. Beim Drucken von kräftigen Negativen kommt es vor, dass die tiefsten Schatten des Abdruckes im Copirrahmen heller erscheinen als die Halbtöne. Das Nachsehen des Druckes geschieht bei gedämpftem Lichte gerade wie beim Silberdrucke. Einige Erfahrung hilft bald, die genügende Lichtwirkung genau zu erkennen.

Sofort nach dem Belichten legt man den Druck in einen Behälter, in dem sich etwas trocknes Chlorcalcium befindet, um ihn bis zum Entwickeln trocken zu halten. Das Entwickeln nimmt man bei gedämpftem weissen Lichte vor; es kann gleich nach dem Belichten oder Abends geschehen. Man löst 100 g oxalsaures Kali in 400 ccm Wasser und filtrirt. Diese Lösung hält sich unbegrenzt lange. Um zu entwickeln, giesst man von dieser Lösung eine genügende Menge in eine Porcellanschale oder eine emaillirte Eisentasse, die auf einem eisernen Dreifuss steht. Das Gefäss ist durch eine Bunsen'sche Gaslampe oder sonstwie zu erwärmen; bei Porcellan achte man darauf, dass die Flamme es nicht direct trifft, wegen des Zerspringens. Die Lösung von oxalsaurem Kali muss mindestens 6 mm tief in der Schale stehen. Man erwärmt auf 70—80°C. und lässt den Abdruck einige Secunden auf der Lösung schwimmen. Es nimmt sofort eine tiefschwarze Färbung an. Die Temperatur des Entwicklers kann zwischen 35 und 80°C. variiren. Zu kurz belichtete Drucke lassen sich durch sehr heisse Entwicklung noch retten, zu lange belichtete durch Anwendung geringerer Wärme. Immerhin in anzurathen, so zu belichten, dass eine Wärme von etwa 70°C. ein gutes Resultat giebt, denn kalte Entwickler geben oft grieselige Töne.

Nach beendigter Entwicklung giesst man die Lösung in eine Flasche. Wenn sich darin mit der Zeit grüne Krystalle bilden, so giesst man die Lösung davon ab und setzt so viel frische Lösung von oxalsaurem Kali zu, dass das anfängliche Volum wieder da ist. Grosse Abzüge entwickelt man durch Ueberziehen über einen schmalen Trog, worin sich der Entwickler befindet. Die Wirkung ist fast momentan.

Nach dem Entwickeln dürfen die Abzüge nicht in Wasser gelegt werden. Man mischt 10 ccm Salzsäure mit 800 ccm Wasser und legt die Abzüge, Bildseite nach unten, in diese Mischung und hält sie hier für einige Minuten in Bewegung, nach höchstens 10 Minuten taucht man sie in

---

* 100 ccm Wasser, 3 g Kaliumplatinchlorid, 14 g oxalsaures Eisen und so viel Oxalsäure, dass das Eisensalz *sich auflöst.*

frische Salzsäuremischung. Dies zweite Bad muss farblos bleiben; so wie es sich im geringsten färbt, muss man es durch frisches ersetzen. Die Salzsäure entfernt das Eisensalz aus den Abzügen.

Nach dem Säurebade werden die Abzüge flott abgespült und eine halbe Stunde in mehrmals gewechseltem frischen Wasser gewaschen. Man trocknet die gewaschenen Abzüge zwischen Saugpapier, oder wenn man sie hängen will, über Glasröhren oder Glasstäben aufgehängt, weil hölzerne Stäbe oder Schnüre nicht so gut rein gehalten werden können.

Die Rückstände, d. h. alte Entwickler und alte Säurebäder werden mit einigen Zinkstücken in einer eisernen Pfanne einige Minuten gekocht. Nach dem Kaltwerden und dem Absetzen des entstandenen Niederschlages giesst man die überstehende Flüssigkeit fort. Das zurückbleibende, theils am Zink hängende Pulver ist hauptsächlich metallisches Platin. Auch die verbrannten Papierschnitzel enthalten Platin. (Phot. Arch. **27.** 2—4. Anf. Jan.)

Versilberung von Geräthen aus Bessemermetall, von E. Satori. Die Gegenstände werden zuerst in einer heissen Lauge von allen Fetttheilen gereinigt, mit verdünnter Salzsäure ein wenig angebeizt und mit feinem Sande gescheuert. Dann tropft man von einer Quecksilberlösung in Salpetersäure so lange in schwach mit Salzsäure angesäuertes Wasser, bis ein gereinigter Kupferstreifen, darin eingetaucht, sich weiss überzieht; da sich aber Eisen nicht so wie andere Metalle durch blosses Eintauchen verquickt, so wird dasselbe mit dem Zinkpole eines Bunsen-Elementes verbunden in die Quecksilberlösung untergetaucht und ein Platinstreifen oder auch ein Streifen Gaskohle mit der Kohlenprobe des Elementes verbunden als Anode verwendet. In sehr kurzer Zeit ist das Bessemermetall mit Quecksilber überzogen, wird dann herausgenommen, gut gewaschen und in einer Silberlösung versilbert; nach dem Herausnehmen aus dem Silberbade wird der Gegenstand abgewaschen und in einem gut ziehenden Kamin auf Kohlenfeuer so weit erhitzt, bis der versilberte Gegenstand, mit nassem Finger berührt, vernehmbar zischt, dann lässt man ihn von selbst abkühlen, kratzt ihn gut mit der Kratzbürste ab und polirt ihn nöthigenfalls. Wenn man Silber sparen will, wird die Bessemermetall-Waare zuerst mit chemisch reinem Zinn überzogen, und zwar wird 1 Gwchtsthl. gereinigter Weinstein (Cremor tartari) in 8 Gewichtstheile siedendes Wasser gerührt und eine oder mehrere Zinnanoden mit dem Kohlenpole eines Bunsen-Elementes verbunden; auf den Zinkpol hängt man ein abgebeiztes Kupferstück und lässt die Batterie so lange wirken, bis sich auf dem Kupfer genügend Zinn absetzt. Sodann ersetzt man den Kupferstreifen durch die Bessemerwaare und versilbert schliesslich die mit chemisch reinem Zinn überzogene Waare mit Silber mittels abwechselnd eingehängter Streifen Alpacca; als Anode kann der Silberniederschlag etwas mit diesem Metall legirt werden. Das so hergestellte Fabrikat ist bedeutend billiger als die versilberten Waaren aus Messing, Neusilber etc. (Metallarbeiter; Deutsche Ind. Ztg. 1881. 47. 2. Febr.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 12. Chemisches Central-Blatt. 23. März 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

E. Vogel, Ueber die *Bestimmung der Atomgewichte.* Die Arbeit des Vf's. besteht in einer langen theoretischen Auseinandersetzung, durch welche er zu folgenden Schlüssen kommt. Die Verbindungsgewichte sind gleich einem Drittel ihres gegenwärtig angenommenen Werthes; die Annahme, dass gleiche Volume von Gasen auch eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, ist nicht stichhaltig; die gegenwärtige Valenztheorie findet durch chemische Thatsachen keine Unterstützung, und ihre Beseitigung würde für die Chemie kein geringer Gewinn sein, indem diese dadurch Befreiung von einer mystischen, ungewissen und complicirten Anschauungsweise fände. Die Unterscheidung zwischen Atom und Molekül ist nicht mehr nöthig; aus der spec. Wärme leitet sich keine Stütze für die Valenztheorie ab. Die Arbeit schliesst mit folgenden Worten: „Die Ursache der chemischen Action ist unzweifelhaft der Luftdruck, welcher unter gewöhnlichen Umständen gleich dem Gewichte von 76 ccm Quecksilber ist, von welchem jeder 6,145 Quecksilbermoleküle enthält, so dass der ganze Druck gleich 467 Quecksilbermolekülen ist. Die Kraft, welche bezüglich ihrer chemischen Wirkung auf die Moleküle durch Hitze vermehrt werden kann, ist völlig ausreichend, den höchsten Grad von Molekulargewicht durch Reduction des Molekularvolums hervorzubringen. (Chem. N. **43**. 42. 28. [20.] Jan. London, Chem. Soc.: San Francisco.)

3. Anorganische Chemie.

W. Ramsay, Ueber das *Atomvolum des Stickstoffes.* Der Vf. discutirt die Gründe, aus denen man für das Atomvolum des Stickstoffes in den Aminen 2, 3 annimmt. Versuche mit Anilin, Toluidin und Dimethylanilin führen ihn zur Annahme der Zahl 0,7. (Chem. N. **43**. 43. 28. [20.] Jan. London, Chem. Soc.)

G. S. Johnson, Ueber die *synthetische Darstellung von Ammoniak durch Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff bei Gegenwart von erhitztem Platinschwamme.* Vorläufige Mittheilung. Einige Versuche, in welchen reiner Stickstoff über erhitztes Kupfer, welches occludirten Wasserstoff enthielt, geleitet wurde, zeigten dem Vf. die Möglichkeit der directen Bildung von Ammoniak, doch wurde nur eine sehr geringe Menge davon erhalten. Als man aber eine Mischung von reinem Stickstoff (aus Ammoniumnitrit) und Wasserstoff über Platinschwamm bei dunkler Rothglühhitze leitete, vollzog sich die Synthese des Ammoniaks mit Leichtigkeit. Beide Gase waren, bevor sie zu dem Platinschwamme traten, durch Nessler'sches Reagens geleitet worden, welches farblos blieb, wogegen das Gas, nachdem es den Platinschwamm passirt hatte, dasselbe Reagens rasch braun färbte und in wenigen Minuten rothe Lackmuslösung bläute; auch war der Geruch nach Ammoniak deutlich bemerkbar. Bei einem Versuche wurden 0,0144 g Ammoniak in $2^1/_2$ St. gebildet. Der Vf. will die Versuche fortsetzen, um den Einfluss der Temperatur und der relativen Gasmengen, sowie der Wirkung von Palladium statt Platin zu studiren. (Chem. N. **43**. 42. 28. [20.] Jan. London, Chem. Soc.)

Harold B. Dixon, *Einfluss des Wassers auf die Oxydation des Kohlenoxydes.* Der Vf. theilt in der chemischen Section der British Association zu Swansea mit, dass eine Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in solchen Verhältnissen, dass sie Kohlensäure bilden, wenn sie ganz oder fast ganz frei von Wasser ist, nicht explodirt, weder durch die directe Entladung einer Leydener Flasche, noch wenn die Funken einer Ruhmkorff'-schen Spirale hindurch geschickt werden. Lässt man aber einen kleinen Theil Wasserdampf sich mit den Gasen mischen, so erfolgt die Explosion sofort beim Durchgange des Funkens. Ist eine sehr geringe Spur von Wasser zugegen, so erfolgt die Verbrennung langsam, nicht mit explodirender Energie. Dixon glaubt, die Erklärung dieser Erscheinung in folgenden Gleichungen finden zu können:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2;\ H_2 + O = H_2O.$$

(Naturf. **14.** 35. 22. Jan.)

F. M. Raoult, Ueber die *Einwirkung von Kohlensäure auf gebrannten Kalk.* Ein Stück Kalk, durch Glühen von Marmor erhalten, wird in einen Ballon gebracht und über Gas bis zu der Temperatur erhitzt, wo das Glas zu erweichen beginnt; dann entfernt man die Lampe und leitet, ohne Zeit zu verlieren, einen raschen Strom trockner Kohlensäure ein. Unter diesen Bedingungen absorbirt der Kalk die Kohlensäure mit einer ausserordentlichen Energie und wird in wenigen Augenblicken glühend. Bei Anwendung von 100 g Kalk kann das Erglühen eine Viertelstunde dauern. Dieser *Vorlesungsversuch* gelingt auch mit dem fetten Kalke des Handels, vorausgesetzt, dass er nicht mehr als 2 bis 3 p. c. fremde Substanzen enthält und bei nicht zu hoher Temperatur gebrannt war. Führt man diesen Versuch mit 56 g reinem Kalk aus und steigert die Temperatur ein wenig über 900°, so beobachtet man nach der Abkühlung eine Gewichtszunahme von 22 bis 23 g; hieraus muss man schliessen, dass ein Carbonat von der Zusammensetzung $(CaO)_2CO_2$ entstanden ist. Ein neutrales Carbonat konnte nicht erhalten werden. Wenn der Kalk einmal über 1100° erhitzt war, so verbindet er sich nur äusserst langsam mit Kohlensäure. (C. r. **92.** 189—91. [24.*] Jan.)

R. S. Marsden, *Neue Theorie über die Umwandlung des Stabeisens in Stahl beim Cementationsprocesse.* Der Vf. nimmt an, dass hierbei das rothglühende Eisen von Kohlenstoff in Form eines feinen unfühlbaren Pulvers durchdrungen wird. Dieser Vorgang ist analog der Durchdringung des rothglühenden Porcellans durch unfühlbaren Kohlenstoff, welche der Vf. früher beobachtet hat (Proc. Roy. Soc. Edin. **10.** 712). Auch Kiesel kann in einem solchen Zustande das Eisen durchdringen. (Chem. N. **43.** 43. 28. [20.] Jan. London, Chem. Soc.)

M. M. P. Muir, G. Bernard Hoffmeister und **C. E. Robbs,** Ueber *Wismuth und Wismuthverbindungen.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 21—37. Jan.; C.-Bl. 1881. 31.)

4. Organische Chemie.

J. H. Gladstone und **Alfred Tribe,** Ueber *Aluminiumalkoholate.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 1—13. Jan.; C.-Bl. 1881. 39.)

Edward Moritz, Ueber die *Synthese neuer Säuren aus der Pyruvinreihe.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 13—19. Jan.; C.-Bl. 1881. 68.)

W. W. J. Nicol, Ueber die *Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloralhydrat.* Vorläufige Mittheilung. Frisch bereitetes Kaliumsulfhydrat wurde in einer Flasche mit Chloralhydrat übergossen. Die Krystalle lösten sich, sodann entwickelte sich ein Gas, die Lösung färbte sich und ein hellgelber flockiger Niederschlag schied sich ab. Dieser wurde filtrirt und der Rückstand gewaschen und im Vacuum getrocknet. Schwefelkohlenstoff extrahirt daraus 35 p. c. Schwefel. Der Rückstand gab bei der Analyse die Formel $C_3H_4S_2O_4$, welche einem Gemenge von Thioglyoxylsäure und Thioameisensäure entspricht. Der Vf. hat ein Blei- und ein Bariumsalz dargestellt, welche 54,5 p. c. Pb, resp. 43,2 p. c. Ba enthielten. (Chem. N. **43.** 43. 28. [20.] Jan.; London, Chem. Soc.)

Newbury, Ueber die *Darstellung von Crotonaldehyd.* Unter Bezugnahme auf die Mittheilung von Lieben und Zeisel (**81.** 4) theilt Vf. Versuche mit, welche zum Zwecke hatten, die Darstellung dieses Präparates durch Einwirkung einer Lösung von essigsaurem Natron auf Aldehyd bei 100°, mit der anderen: durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd oder Paraldehyd und Destillation des gebildeten Aldols zu vergleichen. Diese letzte Methode liefert keine Schwierigkeiten. Man erhält eine relativ beträchtliche Ausbeute von 10—12 p. c. des angewendeten Aldehydes, wenn man folgende Vorsichtsmaassregeln befolgt. Zur Darstellung des Aldols setzt man, wie Würtz angiebt, 2 Thle. Salzsäure und 1 Thl. Wasser zu 1 Thl. Aldehyd oder Paraldehyd und erhält das Gemenge 4 oder 5 Tage auf ungefähr 25°. Wendet man Aldehyd an, so wird es nöthig, die Lösung auf 0° abzukühlen, während man die Säure zusetzt. Das Gemenge wird nach kurzer Zeit

dunkelbraun, weil ein Theil des Aldols, der sich bildet, zu harzigen Producten condensirt wird. Der Moment, in welchem die Lösung die grösstmöglichste Menge Aldol enthält, ist schwer zu bestimmen, allein man kann den Gang der Einwirkung der Säure gut verfolgen, indem man von Zeit zu Zeit eine kleine Menge der Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt und die Menge des sich abscheidenden Harzes beobachtet. Man erhält die beste Ausbeute an Aldol, wenn das Harz eine dicke und ölige, aber nicht krystallinische Schicht bildet; man erreicht dies nach Ablauf von ungefähr 4 Tagen. Hierauf neutralisirt man die ganze Lösung mit kohlensaurem Natron und nach einigen Stunden Ruhe filtrirt man zur Abscheidung des niedergeschlagenen Dialdans etc.; man schüttelt wiederholt mit Aether, dampft letzteren im Wasserbade ab und erhält als Rückstand eine ölige Schicht, welche mehr oder weniger gefärbt ist und aus Paraldehyd, Aldol und Condensationsproducten besteht. Man kann das Aldol durch Destillation im Vacuum trennen. Der Theil, welcher zwischen 85 und 120° bei einem Drucke von 0,2 m übergeht, ist zur Darstellung des Crotonaldehydes hinreichend rein.

Der reine Aldol siedet bei 90° unter dem angegebenen Drucke, aber die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Unreinigkeiten verhindert nicht die folgende Operation. 1 kg Paraldehyd muss 500 g unreinen Aldol geben, der zwischen den angegebenen Grenzen siedet, wenn die Einwirkung der Säure im passenden Augenblicke unterbrochen wird. Erhitzt man nun den Aldol bis 140 oder 150°, so giebt er 1 Mol. Wasser ab und verwandelt sich in Crotonaldehyd. Man bewirkt die Zersetzung, indem man 2 Thle. Aldol und 1 Thl. Wasser unter Druck, oder besser in einer Retorte mit schräg aufgerichtetem Halse und damit verbundenem Kühlrohre im Oelbade auf 150° erhitzt. Bei 140° beginnt sich der Aldol zu zersetzen, und wenn die Temperatur bis 150° steigt, so destillirt regelmässig Crotonaldehyd und Wasser über, bis die Reaction vollendet ist. Man trennt beide durch einen Scheidetrichter, trocknet den Aldehyd über Chlorcalcium und rectificirt ihn endlich durch Destillation. Eine weitere Menge kann aus dem Wasser erhalten werden, indem man trocknes kohlensaures Kali zusetzt oder auch durch einige wiederholte Destillationen, indem der Crotonaldehyd immer mit dem ersten Antheile des Destillates übergeht. Ist er gut getrocknet, so siedet er bei 103—104°. Durch dieses Verfahren erhielt der Vf. aus 1 kg Paraldehyd 100—125 g Crotonaldehyd. (C. r. **92.** 196—98. [24.*] Jan.)

W. Ramsay, Ueber die Volumen einiger *Verbindungen der Benzol-, Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe.* Die Bestimmungen des Vf's. beziehen sich auf vollkommen reine Substanzen. Die Bestimmung geschah in der früher (**79.** 449) angegebenen Weise. Die erhaltenen Zahlen waren in allen Fällen kleiner als die berechneten. Die mittlere Differenz in der Benzolreihe beträgt 3,92. Auch in der Naphtalin- und Anthracenreihe hat der Vf. diese Differenzen bestimmt und gefunden, dass eine Proportionalität in den Condensationsverhältnissen der Glieder der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe besteht. (Chem. N. **43.** 43. 28. [20.] Jan.; London, Chem. Soc.)

H. Armstrong, *Vorläufige Mittheilung über die Kohlenwasserstoffe des Harzöles.* Das Harzöl wurde mit Schwefelsäure erhitzt, dann mit seinem halben Volum Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt. Hierdurch erhielt man etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Volums von einer farblosen beweglichen Flüssigkeit, welche nach lange fortgesetzter fractionirter Destillation in eine Reihe von Destillaten zerlegt werden konnte, die zwischen 95 und 180° siedeten. Jede dieser Fraction wurde wiederum mit conc. Schwefelsäure behandelt und der unlösliche Theil abermals fractionirt; die durch die Säure aufgelösten Kohlenwasserstoffe wurden durch Erhitzen unter Druck mit Chlorwasserstoffsäure wieder erhalten. Auf diese Weise fand Vf. ausser *Cymol* und *Toluol*, deren Existenz bereits im Harzöle angegeben worden ist, *Metaxylol.* Die in Schwefelsäure unlöslichen Kohlenwasserstoffe waren allem Anscheine nach Glieder der Reihe C_nH_{2n}, doch keine Homologen des Aethylens, sondern Hexahydrüre der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe. Von diesen wurde nachgewiesen: *Hexahydrotoluol* und *Hexahydrometaxylol,* sowie der *Kohlenwasserstoff* $C_{10}H_{20}$. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, dass diese Kohlenwasserstoffe wenigstens zum Theil erst durch die Einwirkung der Schwefelsäure entstanden sind. Cahours', sowie Krämer's und Grodzky's Untersuchungen über die höheren Fractionen des Holzgeistes liefern Thatsachen, welche dieser Ansicht zur Stütze dienen können. Indem der Vf. sich auf die von Anderson, Tilden und Renard erhaltenen Resultate bezieht, spricht er sich dahin aus, dass das Harzöl wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe enthält, welche zwischen den Reihen C_nH_{2n-6} und C_nH_{2n} in der Mitte stehen, und wie die letzteren von den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe deriviren. Endlich erwähnt der Vf., dass der flüchtige Theil des Destillates von dem nichtflüchtigen Oxydationsproducte des Terpentinöles in feuchter Luft Cymol giebt, wenn man es in der oben beschriebenen Weise behandelt. Die Thatsache, dass das Harzöl ein anderes Cymol liefert, sieht er als ein Argument gegen die mehr als einmal ausgesprochene Ansicht an, dass das Fichtenharz direct aus dem Terpentin entsteht. Wahrscheinlich sind beide, obgleich miteinander ver-

wandt, doch Producte verschiedener Processe. (Chem. N. **43.** 42. 28. [20.] Jan. London, Chem. Soc.)

Raphael Meldola, Ueber eine *neue Classe von Farbstoffen aus den Phenolen.* Hierüber hat der Vf. bereits eine vorläufige Mittheilung (**79.** 820) gemacht. Die Darstellung geschieht von ihm durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenole. Zur Darstellung des ersteren empfiehlt er folgende Methode, welche er für vortheilhafter als die von Baeyer und Caro (**74.** 435) hält. 50 Gwthle. Dimethylanilin werden mit der gleichen Menge Salzsäure und 200 Thln. Alkohol gemischt und die Mischung durch Eintauchen in Eiswasser gut abgekühlt; hierauf setzt man eine titrirte Lösung von Natriumnitrit, welche die genau nöthige Menge dieses Salzes enthält, zu, und lässt das Ganze etwa eine halbe Stunde lang stehen und fügt dann so viel Salpetersäure hinzu, als nöthig ist, die Nitrosoverbindung in das Nitrat zu verwandeln. Die Salpetersäure muss mit ihrem gleichen Volum Alkohol verdünnt und in Eis abgekühlt sein, bevor sie der gemischten Lösung zugesetzt wird. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Nitrates in Krystallform und nach etwa 30 Minuten ist die Masse zu einem Teige erstarrt. Dieser wird darauf in ein Vacuumfilter gebracht, mit der 2—3 fachen Menge Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. Das getrocknete Nitrat kann leicht in die freie Base umgewandelt werden, indem man dasselbe in der bekannten Weise mit NaHO und Aether schüttelt und die ätherische Lösung, welche die Base gelöst enthält, abdestillirt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60—70 p. c. der theoretischen Menge. Das aus dieser Base dargestellte *β-Naphtolviolet* wurde analysirt und ergab bei der Analyse die Formel $(CH_3)_2N.C_6H_4.N{=}C_{10}H_5.HO,HCl$. Hieraus folgt, dass bei der Einwirkung des Nitrosodimethylanilins auf ein Phenol, welches die Methylgruppe nicht enthält, der Sauerstoff der Nitrosogruppe direct den aromatischen Kern des Phenols angreift nach folgender Gleichung:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.NO + C_{10}H_7.HO = (CH_3)_2N.C_6H_4.N = C_{10}H_5.HO + H_2O.$$

Das Chlorhydrat des β-Naphtolviolets bildet lange broncefarbene Nadeln, welche leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol sind und in ihrem Aussehen dem Kaliumpermanganat sehr ähneln. Die wässerige Lösung ist intensiv violetroth und wird durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure tief dunkelblau. Das Nitrat und Sulfat bilden kleine grüne Nadeln. Durch die Einwirkung von Reductionsmitteln wird eine farblose Leukobase erhalten, welche bis jetzt noch nicht isolirt werden konnte, weil sie sich sehr leicht oxydirt und in wenigen Minuten den Farbstoff wieder regenerirt. Diese Leukobase kann nur folgende Formel haben:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4NH.C_{10}H_6.HO.$$

Es ist theoretisch interessant, dass die Leukobasen dieser Farbstoffe als Derivate des Diphenylamins, Naphtylphenylamins etc. angesehen werden können.

$N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_6H_4.NMe_2\\C_6H_4.HO\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_6H_5\\C_{10}H_7\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_6H_4.NMe_2\\C_{10}H_6.HO\\H\end{cases}$
Diphenylamin	Leukobase des Phenolfarbstoffes	Naphtylphenylamin	Leukobase des Naphtolviolets.

Obgleich das β-Naphtolviolet ein grösseres Färbevermögen besitzt, wenn es gelöst ist, so wird es doch nicht leicht von Seide und Wolle angenommen; wenn man aber die Lösung hinreichend concentrirt nimmt und das Acetat der Base anwendet, so lassen sich jene Fasern doch bis zu einem gewissen Grade färben. Seide nimmt dann eine mattviolette, und Wolle eine tief indigblaue Farbe an.

Die freie Base kann leicht aus dem β-Naphtolviolet erhalten werden, wenn man irgend eines ihrer Salze durch ein Alkalicarbonat zersetzt, wodurch sie sich als dunkel gefärbtes, flockiges Pulver abscheidet, welches sich in Benzol mit rother Farbe löst, aber nicht leicht krystallisirt. Das Hydrochlorid wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Platinchlorid als ein mikroskopisch krystallinischer broncefarbiger Niederschlag gefällt.

Es wurden auch die betreffenden Verbindungen aus Phenol, Resorcin und α-Naphtol dargestellt, konnten aber nur schwer in krystallinischer Form erhalten und deshalb nicht genau untersucht werden. (Journ. Chem. Soc. **39.** 37—40. Jan.)

Raphael Meldola, Ueber *Nitroso-β-Naphtolsulfonsäure.* Die Farbstoffe, welche in vorstehenden Untersuchung des Vf's. über das β-Naphtolviolet beschrieben sind, haben Farbstoffe nur einen geringen Werth, und es war deshalb von Interesse, die Derivate ser Körper mit Säureradicalen zu untersuchen, da es bekannt ist, dass die färbende ift der Diazofarben durch Einführung von ein oder mehreren Säureradikalen in einen r beide aromatische Kerne zunimmt. Da das β-Naphtolviolet durch directe Einwir-

kung von Schwefelsäure nicht leicht in eine Sulfoverbindung überzuführen war, so versuchte man die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonsäuren des Naphtols in der Erwartung, hierdurch die Nitrososulfonsäuren zu erhalten. Wird eine Lösung von Natriumnitrit mit einer Lösung von β-naphtolsulfonsaurem Natrium gemischt (beide Salze in äquivalenten Mengen), und dann verdünnte Salzsäure zu der gut abgekühlten Mischung hinzugefügt, so erhält man eine dunkel orangefarbene Flüssigkeit, und keine Spur salpetriger Dämpfe entweicht. Dies liess vermuthen, dass eine bestimmte Reaction stattgefunden habe, und als man die Lösung mit einem grossen Ueberschusse von Natronlauge versetzte, färbte sie sich grün, und bald schieden sich grüne Nadeln des Natriumsalzes der Nitroso-β-Naphtolsulfonsäure aus. Die ausserordentlich leichte Löslichkeit dieses Salzes in Wasser und die Verschiedenheit, mit der es sich beim Abdampfen im Wasserbade zersetzt, sowie die Schwierigkeit, diesen Körper, welcher zu seinem Bestehen einen Ueberschuss von kaustischem Natron braucht, in reinem Zustande zu erhalten, liess nach einer anderen Methode suchen, um das Salz in einem für die Analyse genügend reinem Zustande zu erhalten. Dieser Process, welcher weiter unten beschrieben werden soll, gründet sich auf die Unlöslichkeit des Barium- oder Calciumsalzes der neuen Säure.

Die β-Naphtolsulfonsäure, welche zu diesen Versuchen verwandt wurde, war aus käuflichem, durch Destillation und Krystallisation von Toluol gereinigtem β-Naphtol (Schmelzp. 122°) erhalten. Letzteres wurde mit 2—3 Thln. starker Schwefelsäure gemischt und im Wasserbade eine halbe Stunde lang erhitzt. Das Product der Einwirkung wurde sodann in eine grosse Menge Wasser gegossen, mit Kalkmilch neutralisirt, gekocht und filtrirt. Das Calciumsalz verwandelte man in das Ammoniumsalz durch Zersetzung mit Ammoniumcarbonat und Filtriren von dem Calciumcarbonat. Das Filtrat setzt beim Abkühlen eine gewisse Menge des Ammoniumsalzes ab und eine weitere Quantität kann durch Eindampfen der Mutterlauge erhalten werden. Das Ammoniumsalz krystallisirt sehr leicht und lässt sich leicht rein darstellen. Es bildet lange, flache, durchscheinende Prismen mit zugespitzten Enden, oder, wenn eine grosse Menge der Lösung langsam abgekühlt wird, auch mitunter breite, bis 1/2 Zoll lange Tafeln. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_7.HO.Na_4SO_3$. Bei 24° lösen 100 Thle. Wasser etwa 3 Thle. Salz; dasselbe ist sehr beständig und kann mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gekocht werden, ohne seine Ammoniumgruppe abzugeben.

Um das Bariumsalz der Säure darzustellen, wurden 16—18 Thle. Wasser auf circa 1 Thl. des fein gepulverten Ammoniumsalzes gegossen und eine titrirte Lösung von Natriumnitrit zugegossen, so dass beide Salze in gleichen Molekülen vorhanden waren. Die Mischung wurde gut abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure versetzt bis zur stark sauren Reaction und bis alles Ammoniumsalz gelöst war. Die dunkelorange Lösung wurde dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und eine Chlorbariumlösung zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Den letzteren sammelte man auf einem Filter, wo er als hellgrüner Teig zurückblieb. Diesen wusch man zuerst mit kaltem, dann mit siedendem Wasser, bis wenige Tropfen des Filtrates nicht mehr mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure eine carminrothe Färbung gaben. Der grüne Teig wurde hierauf in einer Flasche mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, welche seine Farbe in orange umwandelt, und nach einigem Stehen schied sich dann ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Sowohl der grüne Teig, als auch die orangenen Krystalle sind Bariumsalze der Nitroso-β-Naphtolsulfonsäure. Das Orangesalz kann durch zwei bis drei Krystallisationen aus kaltem Wasser gereinigt werden. Seine Formel ist $[C_{10}H_5.HO.NO.SO_3]Ba, H_2O$. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser; bei 30° lösen 100 Thle. Wasser ungefähr 2 Thle. des Salzes. Das grüne Bariumsalz wurde für die Analyse präparirt, indem man das Orangesalz in beträchtlichen Mengen heissen Wassers löste und Ammoniak zusetzte. Der hellgrüne Niederschlag erschien unter dem Mikroskop in Form kleiner Krystallnadeln; die Analyse ergab die Formel:

$$C_{10}H_5.NO<{}^{O}_{SO_3}>Ba, 2H_2O.$$

Die Einwirkung von Alkali auf das Orangesalz wird demnach durch die Gleichung:

$$(C_{10}H_5.NO.HO.SO_3)_2Ba + NH_4HO = C_{10}H_5.NO<{}^{O}_{SO_3}>Ba + C_{10}H_5.NO.HO.NH_4SO_3 + H_2O$$

ausgedrückt. Der Verf. hat ferner noch das Ammoniumsilbersalz, das Magnesium-, Zink-, Blei- und Kupfersalz dargestellt.

Die Nitroso-β-Naphtolsulfonsäure ist sehr leicht zersetzbar. Die Nitrosogruppe wird leicht durch irgend ein Reductionsmittel reducirt. Die entsprechende Nitrosulfonsäure konnte bis jetzt weder durch Einwirkung von Salpetersäure, noch durch Zusatz einer al-

kalischen Lösung von Kaliumferrocyanid dargestellt werden. Brom wird von der Säure absorbirt, doch konnte keine krystallinische Bromnitrosoverbindung erhalten werden.

Constitution der Nitroso-β-Naphtolsulfonsäure. Der Vf. hat verschiedene Versuche ausgeführt, um die Constitution dieser Säure zu bestimmen. Wird die freie Säure wiederholt mit verdünnter Salpetersäure eingedampft, so entsteht keine Phtalsäure, und durch Einwirkung von alkalischer Permanganatlösung konnten keine Nitroso- und Amidosäuren erhalten werden. Dagegen bildete sich Phtalsäure durch wiederholtes Eindampfen der Amidosäure mit verdünnter Salpetersäure. Dieses Resultat ist von Interesse, insofern es zeigt, dass in der Nitroso- und Amido-β-Naphtolsäure alle drei Substituenten in demselben Benzolkerne stehen. In ihrer neueren Arbeit über die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge haben Reverdin und Nölting der β-Naphtolsulfonsäure eine Formel gegeben, in welcher die HSO_3- und HO-Gruppen in verschiedenen Benzolkernen stehen; doch haben sie keine Gründe für diese Auffassung beigebracht. In einer Mittheilung an die „Chemische Gesellschaft in London" vom Nov. 1880 führt Armstrong die Gründe für die Ansicht an, dass in dieser Säure die beiden Substituenten in demselben Benzolringe stehen, und zwar in den beiden β-Positionen. Obgleich der Vf. wiederholt versucht hat, eine Bestätigung dieser Ansicht durch Oxydation der β-Naphtolsulfonsäure mit alkalischer Lösung von Permanganat beizubringen, so gelang es ihm doch nicht, Phtalsäure aus dieser Verbindung zu erhalten. Die Bildung von Phtalsäure aus Amido-β-Naphtolsulfonsäure in der oben angegebenen Weise dient indess der Armstrong'schen Ansicht von der Constitution dieser Sulfonsäure als Stütze und zeigt, dass die Nitrososäure die Constitution $C_6H_4{=}C_6H(NO)^1(HO)^2(HSO_3)^3$ oder $C_6H_4{=}C_6H(NO)^1(HSO_3)^2(HO)^3$ hat.

Unter den Reactionen der Nitroso-β-Naphtolsulfonsäure sind die mit den Phenolen und gewissen primären und secundären Monaminen die interessantesten. Das Phenol oder Amin wird in Eisessig gelöst, das fein gepulverte Barium- oder Calciumsalz der Nitrososäure zugefügt und nach Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure die Mischung erwärmt. Folgende Farben treten dann auf: Resorcin und gewöhnliches Phenol: dunkelblau, beim Verdünnen mit Wasser: roth; Diphenylamin: ebenfalls blau, beim Verdünnen mit Wasser: bleibend, doch beim Neutralisiren mit Alkali rothwerdend; Benzyl-α-Naphtylamin: roth, beim Verdünnen nicht verändert. Die hierbei entstehenden gefärbten Körper gehören wahrscheinlich dem Typus des β-Naphtolviolet an und enthalten die HSO_3-Gruppe in der Naphtalingruppe. Ihr Werth als Farbstoff ist durch Gegenwart des Säureradicales kein höherer geworden.

Amido-β-Naphtolsulfonsäure, $C_{10}H_5.NH_2.HO.HSO_3$. Diese wurde durch Erhitzen einer Lösung der Nitrososäure mit Zinn und Salzsäure, Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen der Lösung im Vacuum erhalten. Sie bildet lange weisse Nadeln, ist leicht löslich in Wasser, oxydirt sich aber in dieser Lösung allmälig an der Luft und wird braun. Eine heisse Lösung erleidet diese Veränderung rasch. Der Schmelzp. der Säure konnte nicht bestimmt werden, da sie sich beim Erhitzen zersetzt.

Schliesslich theilt der Verf. mit, dass es ihm neuerlich gelungen ist, ein *Jodderivat des β-Naphtols* darzustellen, indem er letzteres in Eisessig löste und Jod bei Gegenwart von Bleiacetat darauf wirken liess. (Journ. Chem. Soc. **39.** 40—48. Jan. 1881.)

W. E. Walitzky, Ueber das *Cholesten (Cholesterilin).* Der Vf. hat einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$ durch verlängerte Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes Cholesterin bei 150—155° erhalten. Die Substanz schäumt bis zum Ende der Reaction. Ist dieselbe beendigt, so zeigt das Product nach dem Abkühlen keine Spur von Krystallisation. Es wurde in Aether gelöst und die Lösung in Wasser gegossen, das Wasser mehrmals gewechselt und die Flüssigkeit so lange geschüttelt, bis sie keine alkalische Reaction mehr zeigte. Hierauf trennte man die aufschwimmende ätherische Schicht und mischte dieselbe mit Alkohol, wodurch sich ein Harz abschied; dieses verwandelt sich durch Waschen in Alkohol in ein Pulver, welches man zuerst mit warmem Wasser und dann mit siedendem Alkohol behandelte; endlich wurde die Substanz in kaltem Wasser gelöst, filtrirt, mit Wasser geschüttelt, der Aether abgenommen, verdunstet und das Pulver nochmals mit Wasser gewaschen. In getrocknetem Zustande besass der Kohlenwasserstoff die obige Zusammensetzung. Er bildet ein amorphes, weisses, kaum gelbliches Pulver, ist unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und gleicht in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem c-Cholesterilin $C_{26}H_{42}$ von Zwenger, welches derselbe durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin erhielt und auch dem Cholesten, welches der Vf. durch Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,5) auf Cholesterin darstellte. Alle drei Körper sind amorph, fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether; alle drei werden bei 68° weich und wandeln sich bei 100° in eine dicke harzige Masse um. Alle drei geben mit überschüssigem Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein in Aether und Alkohol unlösliches Bromid, welches sich, ohne zu schmelzen, verkohlt. Die Formel dieses Bromids ist $C_{26}H_{34}Br_8$. (C. r. **92.** 195—96. [24.*] Jan. 1881.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Liversidge, *Analyse verschiedener Bodensorten von Queensland.* Diese Analysen sind von Interesse, insofern die betreffenden Bodensorten aus Gegenden stammten, welche noch wie ihre Umgebung durch die Zuckerrohrpflanzungen verdorben waren. Der Vf. hat die organischen und mineralogischen Bestandtheile des Oberbodens, sowie des Untergrundes bestimmt. (Chem. N. **43.** 43. 28. [20.] Jan. London, Chem. Soc.)

A. Vulpian, *Physiologische Wirkung des Thiotetrapyridin und Isodipyridin.* Beide besitzen nicht die giftige Wirkung des Nicotins, von dem sie deriviren. (C. r. **92.** 165—69. [24.*] Jan.)

A. Downes, Ueber die *Oxydation der organischen Substanz in Wasser.* Der Vf. nimmt an, dass die blosse Gegenwart von Sauerstoff in Wasser die Oxydation der organischen Substanz nicht bewirkt, wenn nicht andere Organismen, Bacterien etc., zu gleicher Zeit im Wasser enthalten sind. Das Sonnenlicht beschleunigt die Wirkung sehr. Der Der Vf. hat folgende Versuche gemacht. Eine Probe von Flusswasser wurde durch Papier filtrirt. 10,000 Thle. derselben bedurften 0,236 g Sauerstoff in Form von Permanganat. Eine andere Probe desselben Wassers wurde in eine Flasche gebracht, welche man mit einem Baumwollstöpsel verschloss und eine Woche lang dem Sonnenlicht aussetzte. Hiernach war nur noch 0,200 g Sauerstoff nöthig. Eine dritte Probe war ebenso behandelt, doch nicht in das Sonnenlicht gestellt worden; sie verlangte 0,231 g Sauerstoff. Eine vierte Probe wurde 5 Minuten lang gekocht und dann eine Woche lang dem Sonnenlichte ausgesetzt; sie verbrauchte 0,198 g Sauerstoff. In einer anderen Versuchsreihe mit Quellwasser wurden ähnliche Resultate erhalten; es wurde mehr organische Substanz oxydirt, wenn die Organismen durch Zusatz von Schwefelsäure getödtet wurden, als wenn man das unvermischte Wasser eine gleichlange Zeit stehen liess. (Chem. N. **43.** 42—43. 28. [20.] Jan. London, Chem. Soc.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Carnot, *Zusammensetzung des Diadochit.* In der Anthracengrube von Peychagnard (Isère) finden sich Eisenphosphosulfate, Diadochite genannt, welche nach dem Vf. (Annales des mines 1880. **18.** 148) folgende Zusammensetzung haben:

	Braun, glasig,	Weisslich, erdig,		Braun, glasig,	Weisslich, erdig,
Eisenoxyd .	36,36	36,60	Kalk . . .	0,30	0,15
Phosphorsäure	16,70	17,17	Magnesia .	Spur	Spur
Arsensäure .	0,45	—	Organisches	—	Spur
Schwefelsäure	13,37	13,65	Summa	99,88	99,77
Wasser . .	32,43	32,20	Spec. Gew.	2,22	2,10

(Pol. Journ. **239.** 167. Ende Jan.)

R. H. Davies, *Mineralquelle von Harrogate.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 19—21. Jan.; C.-Bl. 1881. 86.)

7. Analytische Chemie.

Ch. Brame, Anwendung des *Baryts zur Prüfung auf Arsen.* In der forensischen Chemie benutzt man zur Reduction der arsenigen Säuren oft das Cyankalium oder Lampenruss unter Zusatz von etwas Kali. Diese Substanzen besitzen die unangenehme Eigenschaft, deliquescent zu sein, wodurch nicht nur die Reaction beeinträchtigt, sondern auch Wasserdampf entwickelt wird, durch welchen leicht die erhitzten Röhren zerbrochen werden. Seit langer Zeit benutzt Vf. zu gleichem Zwecke den Baryt, welcher, obgleich wasserhaltig, doch jene Unbequemlichkeiten nicht besitzt. Die Reaction zwischen arseniger Säure und gepulvertem Baryt in Rothglühhitze erfolgt augenblicklich und ohne Entwicklung von Feuchtigkeit; der Arsenspiegel hat vollkommen metallischen Glanz. Es bildet sich hierbei einerseits metallisches Arsen, andererseits arsensaurer Baryt, welcher in Salpetersäure gelöst, durch Silbernitrat ziegelroth gefällt wird. Aehnliche, obgleich weniger scharfe Resultate, erhält man auch mit Kalk, Kali oder Natron.

Die Sulfide des Arsens (Realgar und Auripigment) geben jedenfalls mit Baryt Arsenspiegel, aber weniger leicht, als die arsenige Säure. Mit Auripigment findet Deflagration statt.

Lässt man Chlor auf den Arsenspiegel einer MARSH'schen Röhre einwirken, so bildet sich Arsenperchlorid, welches an der Luft durch Einwirkung von Feuchtigkeit sich in Salzsäure und Arsensäure verwandelt, durch welche Silbernitrat ziegelroth gefällt wird. (C. r. **92.** 188—189. [24.*] Jan.)

C. Weigelt, *Zur Aschenbestimmung in Mehlen, Brot etc.* 10 g Mehl werden in einer gereinigten Platinschale verkohlt, die Kohle zerdrückt und in einen Platintiegel übergeführt und über letzteren ein Marienglascylinder gestülpt, welcher zwischen sich und der Tiegelwand je 2—3 mm Spielraum lässt, so dass der Tiegel reichlich zur Hälfte im Cylinder steht. Eine gewöhnliche BUNSEN'sche Lampe brennt die Mehlkohle in 6 bis 8 Stunden bei dunkler Rothgluth, d. h. relativ kleiner Flamme, ohne jede manuelle Mithülfe, vollständig weiss. (Rept. anal. Chem. **1.** 34. 1. Febr. Rufach.)

8. Technische Chemie.

Lasne und **Benker**, Ueber die *Verluste von salpetriger Säure* bei der Fabrication von Schwefelsäure und über ein *Mittel, dieselben einzuschränken.* Beim gewöhnlichen Gange des Bleikammerprocesses unter Anwendung des GAY-LUSSAC'schen Thurmes findet immer ein gewisser Verlust nitroser Gase statt, und zwar hauptsächlich dadurch, dass die aus dem GAY-LUSSAC'schen Thurme entweichenden Gase immer noch etwas Untersalpetersäure beigemengt enthalten. Die Gase, welche aus den Bleikammern austreten, müssen wenigstens 5 p. c. überschüssigen Sauerstoff enthalten, damit die Oxydation der schwefligen Säure vollständig sei. Man nimmt an, dass unter solchen Umständen der Stickstoff in Form von Untersalpetersäure vorhanden ist. Andererseits ist bekannt, dass die Schwefels. im G.-L.-Thurme ausschliesslich salpetrige Säure enthält, und Vff. haben dies durch wiederholte Versuche unter sehr verschiedenen Umständen constatirt. Hierin liegt ein augenscheinlicher Widerspruch, dessen Erklärung die Vff. unternommen haben. Die Untersalpetersäure löst sich in Schwefelsäure von 62°B. und kann unter gewissen Umständen sich mit ihr verbinden. Aber diese Verbindungen sind wenig beständig und ihre Dissociationsspannung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr gross, so dass die Passage eines Luft- oder Kohlensäurestromes genügt, um die Untersalpetersäure auszutreiben. Eine gelinde Temperaturerhöhung erleichtert diesen Vorgang noch. In dem gasförmigen Gemenge, welches aus dem Thurme austritt, beträgt die Untersalpetersäure nur etwa $^3/_{1000}$ von dem Gesammtvolum: ihre Spannung ist daher sehr schwach und man begreift, dass die Schwefelsäure sie nicht in bedeutender Menge zurückhalten kann. Die salpetrige Säure dagegen verhält sich ganz verschieden: sie giebt mit Schwefelsäure eine bestimmte und sehr beständige Verbindung, welche weder durch Wärme, noch durch einen Strom von schwefliger Säure zersetzt wird; nur durch Zusatz von Wasser wird diese Nitrososchwefelsäure zerstört. Ist die salpetrige Säure einmal mit der Schwefelsäure verbunden, so ist sie fixirt; allein es bleibt zu erklären, wie sich die salpetrige Säure in dem Thurme bildet. Die verschiedenen Beobachtungen haben hierzu geführt. Die Vff. bemerkten, dass der Gehalt der Schwefelsäure an salpetriger Säure, welche aus dem Thurme fliesst, um so schwächer ist, je nitroser der Gang der Kammern ist, was anormal erscheint. Der Verlust an nitrosen Producten vermindert sich zu gleicher Zeit mit der Intensität der Färbung der in den Thurm tretenden Gase. Bei einer Prüfung dieser Gase konnten die Vff. die Gegenwart einer sehr geringen, aber veränderlichen Menge schwefliger Säure constatiren, deren Coëxistenz mit der Untersalpetersäure nur einer unvollkommenen Mengung der Gase zugeschrieben werden kann. Die Gase sind an diesem Orte fast trocken, aber nicht absolut. Die schweflige Säure, indem sie der Untersalpetersäure begegnet, reducirt dieselbe, doch geht diese Reduction nur bis zu salpetriger Säure, weil diese, sobald sie gebildet ist, sich mit der Schwefelsäure verbindet, um Nitrososchwefelsäure zu geben. Die Reaction vollzieht sich zwischen 2 Aeq. eines jeden der beiden Körper; 1 Aeq. salpetrige Säure wird dafür zurückgehalten, das andere entwickelt sich, um sich von neuem zu oxydiren und etwas weiter hin dieselben Reactionen zu geben. Die Schwefelsäure, welche über die Coaks herabfliesst, soll hauptsächlich die Nitrososchwefelsäure zurückhalten; sie wirkt chemisch nur in dem Ausnahmefalle, dass ihr fertig gebildete [Salpetrigsäure begegnet. Es wurde angegeben, dass das Gasgemenge etwas feucht ist, und dies ist nothwendig, da vollkommen trockne schweflige Säure und Untersalpetersäure auf einander nicht einwirken. Dagegen wird eine etwas grössere Menge Wasser die Nitrososchwefelsäure wieder zerstören. Wenn die Wiedergewinnung der nitrosen Producte in dem Falle, wo die Gase kaum gelblich erscheinen, eine vollkommnere ist, so rührt dies daher, dass sie nahezu genau so viel schweflige Säure enthalten, als sein muss, aber dieser Zustand ist in der Praxis nicht aufrecht zu erhalten, da er durch die geringsten Ursachen modificirt wird, um den Gang entweder nitros oder sulfuros zu machen, in welchen beiden Fällen Verlust eintritt. Man ist immer genöthigt, mit überschüssigen nitrosen Producten zu arbeiten,

auf die Gefahr hin, etwas Untersalpetersäure zu verlieren. Man kann daher sagen, dass das Gewicht der zurückgehaltenen nitrosen Producte proportional der Menge schwefliger Säure ist, welche mit ihnen in den Gasen beim Eintritte in den GAY-LUSSAC-Thurm coëxistirt. Wenn dem so ist, so wird man dieses günstige Verhältniss durch directe Injection von schwefliger Säure in einem angemessenen hygrometrischen Zustande herstellen können, was am besten im Fusse des Thurmes geschieht. Die aufsteigenden Gase werden zugleich ärmer an schwefliger Säure und an Untersalpetersäure infolge des immer inniger werdenden Gemenges und des wiederholten Contactes mit der Säure von 62°, und wenn die Verhältnisse gut geregelt sind, wird das ausströmende Gas nur noch höchst unbedeutende Spuren von dem einen oder dem anderen Gase enthalten. Diese Bedingungen haben die Vff. in der That realisirt und der Versuch hat ihren Erwartungen vollkommen entsprochen. Sie sind dahin gelangt, den Verlust an Salpetersäure auf $^1/_3$ des ursprünglichen zu reduciren. Ausser diesem Zwecke wurden noch andere Vortheile erreicht, denn da man den Ueberschuss von nitrosen Producten in jedem Augenblicke reduciren kann, so braucht man ihn nicht mehr zu fürchten und erreicht auf diese Weise die möglichst grösste Ausbeute an Schwefelsäure; endlich lässt sich auch das Gewicht des Pyrites für einen Apparat von gegebener Grösse vermehren. (C. r. **92.** 191—94. [24.*] Jan.)

J. Möller, Ueber das *Gerbmaterial „Rove“*. (Pol. J. **239.** 152—57. Enle Jan.)

Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls,

von

ROBERT SACHSSE.

(Schluss.)

A. In Alkohol unlöslich.

1. Angewandt: 0,4590 g, gefunden: 0,3445 g H_2O, 1,1407 g CO_2
2. „ 0,4468 g „ 0,3385 g H_2O, 1,1125 g CO_2
3. „ 0,4134 g „ 0,2985 g H_2O, 1,0255 g CO_2
4. „ 0,3586 g „ 18,2 ccm N bei 746 mm u. 15°
5. „ 0,3273 g „ 16,5 ccm N bei 760 mm u. 14°
6. „ 0,4588 g „ 22,6 ccm N bei 749 mm u. 23°.

Hieraus ergiebt sich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohlenstoff	67,77	67,90	67,66	—	—	—
Wasserstoff	8,34	8,41	8,03	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	5,91	5,92	5,46.

B. Aus Alkohol sich ausscheidend.

1. Angewandt: 0,4847 g, gefunden: 0,3143 g H_2O, 1,2392 g CO_2
2. „ 0,4569 g „ 0,301 g H_2O, 1,1635 g CO_2
3. „ 0,459 g „ 0,278 g H_2O, 1,1668 g CO_2
4. „ 0,3447 g „ 25,4 ccm N bei 744 mm u. 14°
5. „ 0,3516 g „ 25,4 ccm N bei 750 mm u. 15°
6. „ 0,524 g „ 38,7 ccm N bei 743 mm u. 20°.

Hieraus ergiebt sich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohlenstoff	69,71	69,45	69,32	—	—	—
Wasserstoff	7,20	7,30	6,75	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	8,56	8,33	8,24.

C. In Alkohol leicht löslich:

1. Angewandt: 0,4438 g, gefunden: 0,2980 g H_2O, 1,1247 g CO_2
2. „ 0,4856 g „ 0,3267 g H_2O, 1,2357 g CO_2
3. „ 0,425 g „ 0,292 g H_2O, 1,086 g CO_2
4. „ 0,3985 g „ 25,3 ccm N bei 748 mm u. 15°
5. „ 0,459 g „ 28,8 ccm N bei 750 mm u. 20°.

Hieraus ergiebt sich:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	69,14	69,35	69,70	—	—
Wasserstoff	7,45	7,47	7,60	—	—
Stickstoff	—	—	—	7,30	7,08.

Ich bemerke zunächst noch, dass die mit 1, 2, 4 und 5 bezeichneten Analysen sämmtlich mit einem und demselben Präparate angestellt wurden, während die mit 3 und 6, beziehentlich, was Tabelle C anlangt, mit 3 und 5 bezeichneten sich auf ein vom Uranfange verschiedenes Präparat beziehen.

Ein Blick auf die vorstehenden analytischen Ergebnisse lehrt, dass die aus Alkohol beim Erkalten sich ausscheidenden Präparate B unmöglich allein Gemenge von A und C sein können. Wäre dies der Fall, so müsste ihr Stickstoffgehalt zwischen den in dieser Beziehung für A und C erhaltenen Zahlen liegen. Die thatsächlich für die Präparate B erhaltenen Stickstoffprocente, die weit über jedem Mittel von A und C liegen, lassen nur die Deutung zu, dass in den Präparaten B ein noch stickstoffreicherer Körper, als analytisch festgestellt wurde, vorliegt. Der Stickstoffgehalt desselben wird jedenfalls durch die höchst wahrscheinliche Verunreinigung mit A und C procentisch herabgedrückt worden sein. Eine Trennung dieses Gemisches konnte indess seiner geringen Menge wegen nicht weiter versucht werden.

Der Vollständigkeit wegen führe ich hier noch die procentische Zusammensetzung derjenigen Phyllocyanin-Präparate an, die ich früher durch Zersetzung des Metallsalzniederschlages mit Hülfe von Schwefelwasserstoff erhalten und in den phytochemischen Untersuchungen ausführlich beschrieben habe. Alle folgende Zahlen sind Mittel aus zum Theil recht vielen Einzelbestimmungen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohlenstoff	65,67	65,62	66,30	67,66	67,09	71,94
Wasserstoff	7,64	6,96	7,15	7,84	7,79	9,57
Stickstoff	2,95	5,34	5,46	3,86	4,02	3,03.

In den Phyllocyaninen hat man den eigentlichen Kern des Chlorophylls zu suchen. Sie bilden diejenigen Zersetzungsproducte des Chlorophylls, welche dessen Eigenschaften am besten bewahren. Die weitere Forschung hat sich daher namentlich mit ihnen zu beschäftigen, wenn es darauf ankommt, die chemische Natur des Chlorophylls aufzuklären.

Meine Resultate in dieser Beziehung sind freilich noch weit davon entfernt, als endgültig angesehen werden zu dürfen, dennoch scheinen sie mir andererseits so viel versprechend, dass ihre Anführung an dieser Stelle gerechtfertigt sein dürfte.

Ich habe bis jetzt nur die Einwirkung oxydirender Mittel auf das Phyllocyanin etwas genauer untersucht. Die erste Wirkung derselben besteht in dem Austritte von Stickstoff, beziehentlich von Ammoniak, und in der Bildung von rothen bis gelben stickstofffreien Farbstoffen (vgl. unten). Salpetrige Säure, in Gestalt von rauchender Salpetersäure angewandt, wirkt nur träge, das Resultat sind schmierige fettartige Massen, welche sich mit braungelber Farbe in Alkalien lösen. Eine alkalische Lösung von unterbromigsaurem Natron entwickelt mit einer alka-

lischen Lösung des Farbstoffes nur langsam Stickstoff, die Lösung wird zunächst braun, bei fortgesetzter, durch Wärme unterstützter Einwirkung endlich farblos. Schneller verläuft die Zersetzung, wenn man in die alkalische Lösung des Farbstoffes Chlor einleitet, oder wenn man diese mit unterchlorigsaurem Alkali erwärmt. Die Lösung wird rasch unter Gasentwickelung rothbraun, endlich bei länger fortgesetzter Einwirkung des Chlors farblos. Die farblos gewordene Lösung trübt sich auf Zusatz von Salzsäure, die Trübung ballt sich beim Erwärmen zusammen und wird beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether von diesem aufgenommen. Nach dem Abheben und Verdunsten des Aethers bleibt eine auf dem Wasserbade schmelzbare fettige Masse zurück, die an Wasser geringe Mengen von Säure abtritt. Das lösliche Silbersalz dieser Säure zersetzte sich beim Eindampfen. Die Reaction des Chlors in alkalischer Lösung scheint bis zum Auftreten des braunrothen Farbstoffes glatt und schnell, von da bis zum Entfärben der Flüssigkeit nur schwierig und langsam zu verlaufen. Das Aufsuchen der Reactionsproducte wird erschwert durch die verhältnissmässig grossen Mengen von Alkali, die nöthig sind.

Viel glatter verläuft die Reaction des Chlors auf das Phyllocyanin, wenn man in eine salzsaure Lösung dieser Substanz chlorsaures Kali in ganz kleinen Portionen einträgt. Die Lösung wird fast ohne Beihülfe von Wärme schnell farblos, und das Reactionsproduct schwimmt in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlages in der Flüssigkeit umher und kann durch Aether ausgeschüttelt werden. Diese viel versprechende Reaction werde ich in nächster Zeit weiter studiren, vor der Hand habe ich nur eine andere Zersetzung genauer verfolgt: die durch übermangansaures Kali.

Zu einer erwärmten alkalischen Lösung des Phyllocyanins setzt man eine erwärmte Lösung von übermangansaurem Kali so lange zu, bis die Lösung nach dem Absetzen des Mangansuperoxydhydrates nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Letzteres wird abfiltrirt. An dem Filtrate fällt zunächst der Geruch nach Ammoniak auf. Es wird daher der Destillation unterworfen und das Uebergehende in Salzsäure aufgefangen. Durch Eindampfen derselben erhält man ein Salz, das in die Platinverbindung verwandelt wird. Die Analyse zeigte, dass letztere wesentlich Ammoniumplatinchlorid war:

Angewandt: 0,296 Platinsalz, nach dem Glühen gefunden: 0,1275 Pt oder:

	Berechnet für $(H_4NCl)_2PtCl_4$
43,1 p. c. Pt	44,3 p. c. Pt

Macht man die alkalische Lösung nach dem Abdestilliren des Ammoniaks mit Schwefelsäure sauer, so entsteht eine kleine weissliche Trübung, die beim Erhitzen zu kleinen Oeltröpfchen schmilzt. Mehr von dieser Substanz erhielt ich, als ich den ursprünglichen Mangansuperoxydniederschlag auf dem Wasserbade trocknete und dann mit Alkohol, der mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert worden war, auskochte. Die durch Filtriren von dem Superoxyd befreite alkoholische Flüssigkeit gab auf Zusatz von viel Wasser eine verhältnissmässig reichliche weissliche Ausscheidung, die sich in Aether löste und durch Abheben desselben und Eindampfen gewonnen werden konnte. Das Product schmilzt bereits auf dem Wasserbade zu einem Oele und erstarrt beim Erkalten zu einer weisslichgelben, spröden und pulverisirbaren Masse. Bei der Analyse wurden, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt, Zahlen erhalten, die mit denen der im Pflanzenreiche weit verbreiteten Palmitinsäure recht gut übereinstimmen.

Angewandt: 0,1985 g, gefunden 0,2215 g H_2O, 0,5467 g CO_2.

Hieraus berechnen sich:		$C_{16}H_{32}O_2$ verl.
Kohlenstoff	75,1	75,0
Wasserstoff	12,4	12,5.

Auch die wenigen, oben angegebenen Eigenschaften der Substanz sprechen wenigstens nicht gegen die Deutung, die ich eben den analytischen Resultaten gegeben habe. Weitere Untersuchungen scheiterten vor der Hand an der Geringfügigkeit des vorhandenen Materiales. Wahrscheinlicher Weise wird sich dieselbe Substanz mit Hülfe der oben angegebenen Chlorreaction in viel reichlicherer Menge erhalten lassen.

Weitere Beobachtungen deuten auf das Auftreten auch flüchtiger Fettsäuren unter den Zersetzungsproducten des Chlorophylls hin. Als die nach dem Abdestilliren des Ammoniaks übrigbleibende alkalische Flüssigkeit sauer gemacht wurde, stellte sich nicht nur die erwähnte Trübung ein, sondern es entwickelte sich auch deutlich ein säuerlicher Geruch. Ich unterwarf daher die ganze mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit der Destillation und sättigte das erhaltene, sauer reagirende Destillat mit Baryt. Nach Entfernung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure etc. wurde schliesslich ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz erhalten.

Verschiedene Beobachtungen regten den Verdacht an, dass das erhaltene Product ein Gemenge von Barytsalzen mehrerer Säuren sein könne. So gering seine Menge war, so wurde es aus diesem Grunde dennoch der fractionirten Destillation unterworfen. Das Salz wurde in Wasser aufgelöst, mit Schwefelsäure angesäuert, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt. Das Filtrat wurde durch Destillation in drei Theile dergestalt zerlegt, dass etwa das erste Viertel, dann zusammen die beiden nächsten Viertel, endlich das letzte Viertel gesondert aufgefangen und in Barytsalz verwandelt wurde. Die erhaltenen Mengen reichten zu einigen Bestimmungen, deren Resultate die folgenden waren.

1. Fraction. Angewandt: 0,305 g, gef. 0,0955 g H_2O, 0,2510 g CO_2
2. „ „ 0,5345 g, „ 0,1465 g H_2O, 0,3875 g CO_2
„ 0,2317 g, „ 0,2002 g $BaSO_4$
3. „ „ 0,106 g, „ 0,0920 g $BaSO_4$.

Hieraus folgt:

	1. Fract.	2. Fract.	3. Fract.
Kohlenstoff	22,46	19,77	—
Wasserstoff	3,47	3,04	—
Barium	—	50,80	50,90.

Somit ist nach dem Ergebnisse der Elementaranalysen Fraction 1 und 2 nicht identisch, nach dem Resultate der Bariumbestimmung Fraction 3 identisch mit 2. Ausserdem sprechen die Analysen für ziemlich sauerstoffreiche Säuren. Bei näherer Untersuchung der Zahlen ergiebt sich, dass dieselben auf Milchsäure und Essigsäure beziehentlich ein Gemenge derselben gedeutet werden können. Es verlangt nämlich I. der milchsaure Baryt, II. der essigsaure Baryt, III. ein Gemenge von 2 Mol. essigsaurem mit 1 Mol. milchsaurem Baryt folgende Procente:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	22,8	18,8	20,1
Wasserstoff	3,2	2,4	2,7
Barium	43,5	53,7	50,3.

Vergleicht man I. mit der Analyse der ersten Fraction, so sieht man in der

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ziemliche Uebereinstimmung, und dasselbe gilt für Kohlenstoff, Wasserstoff und Barium, wenn man III. mit der Analyse der zweiten und dritten Fraction zusammenhält. Weitere Untersuchungen werden auch hier den Entscheid bringen müssen. Möglicher Weise sind auch noch Spuren anderer Fettsäuren vorhanden, wenigstens war im Laufe der Destillation hier und da ein an Buttersäure erinnernder Geruch bemerkbar.

Eine andere Reaction, die glatte Resultate zu geben scheint, ist die von Brom in wässeriger Lösung. Man übergiesst das Phyllocyanin mit Wasser und setzt unter Erwärmung auf dem Wasserbade allmälig Brom zu. Dasselbe verschwindet und die Substanz verwandelt sich in eine rothbraune Masse. In der von dieser abgegossenen Flüssigkeit befindet sich das Salz einer flüchtigen Base, die durch Destillation mit Kali abgeschieden und in ihr Platinsalz verwandelt wurde. Dasselbe ergab 43,7 p. c. Platin, was mit den Platinprocenten des Ammoniumsalzes so nahe übereinstimmt, dass auch hier an der Gegenwart von einfachem Ammoniak nicht wohl gezweifelt werden kann.

Das ungelöste rothbraune Reactionsproduct wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann in Kalilauge gelöst und aus dieser durch Salzsäure wieder ausgefällt. Gut ausgewaschen und getrocknet stellt es ein schmutziggelbes, leicht zerreibliches Pulver dar, welches bei 100° etwas zusammenbäckt. Es ist nicht homogen, sondern lässt sich durch Benzin und Alkohol in drei verschiedene Substanzen zerlegen, von denen die eine in Benzin leicht löslich ist, die zweite in diesem unlöslich, in Alkohol leicht löslich, endlich die dritte sowohl in Benzin als Alkohol unlöslich ist. Eins dieser Producte muss bromhaltig sein, wenigstens ergab eine Brombestimmung in der unentmischten Substanz 1,25 p. c. Brom. Der in Benzin und der in Alkohol lösliche Körper bleiben nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als in der Wärme erweichende, in der Kälte ausserordentlich spröde, rothgelbe Massen zurück, die den nunmehr zu besprechenden gelben Farbstoffen ausserordentlich gleichen.

Die gelben Farbstoffe bleiben in der Benzinlösung, nachdem man durch Natrium den grünen Farbstoff abgeschieden hat. Diese Substanzen und die Methoden ihrer Abscheidung und Trennung habe ich schon früher (Phytochemische Untersuchungen S. 14) beschrieben. Es sind braune, rothgelbe bis gelbe Massen von fettartigem Habitus und sämmtlich stickstofffrei. Der Uebersicht wegen führe ich hier ihre procentische Zusammensetzung an, wie sie sich als Mittel vieler Analysen bei den früheren Untersuchungen ergeben hat. Es sind zunächst vier entschieden gelb bis roth gefärbte Substanzen von folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	65,88	66,24	67,04	70,90
Wasserstoff	7,91	8,40	8,77	9,80
Sauerstoff	26,21	25,36	24,19	19,30.

Ausser diesen vier Farbstoffen gelang es mir, noch zwei andere, nur schwach gelb gefärbte Stoffe abzuscheiden, deren Analyse folgende Werthe (ebenfalls Mittel mehrerer Analysen) ergab:

	V.	VI.
Kohlenstoff	78,27	78,70
Wasserstoff	12,57	13,30
Sauerstoff	9,16	8,00.

Während die Zugehörigkeit der vier erstgenannten Stoffe zu den Farbstoff-

körpern der Pflanzenzelle unzweifelhaft ist, ist dies bezüglich der beiden letzten Substanzen entschieden nicht mehr der Fall. Dieselben sind so schwach gefärbt, möglicher Weise nur durch Spuren der Farbstoffe, mit denen gemeinsam sie sich in Lösung befanden, dass ich früher die Beziehungen dieser Substanzen zum Chlorophyll anzweifeln zu müssen glaubte. Möglicher Weise waren es ja lediglich fett- oder wachsartige Stoffe, die in jeder durch Behandlung ganzer Pflanzenorgane dargestellten Chlorophylllösung sich nebenbei vorfinden müssen. So richtig dies auch ist, so ist doch jetzt, wo sich, wie es scheint, die Verwandtschaft des Chlorophylls zu den Fetten zu enthüllen beginnt, in der Deutung auch solcher Körper Vorsicht geboten. Aus den unter VI. genannten Zahlen lässt sich die Formel einer noch nicht bekannten Säure der Fettsäurenreihe, nämlich $C_{26}H_{52}O_2$, ganz gut ableiten.

Ich bin sehr geneigt, in den stickstofffreien gelben Farbstoffen die Brücke zwischen den grünen Farbstoffen und den wahren Fetten zu erblicken, und werde mich jedenfalls bei späteren Untersuchungen von diesem Gesichtspunkte leiten lassen. —

Vergleicht man die Zusammensetzung der unter I. bis IV. aufgeführten gelben Farbstoffe mit der der Phyllocyanine, so findet man eine gewisse Aehnlichkeit beider Reihen mit Bezug auf den Kohlenstoffgehalt. Wie bei den grünen Farbstoffen der Kohlenstoffgehalt von 65 bis etwa 72 p. c. wächst, so bei den gelben von 65 bis ca. 71 p. c.

Diesen Parallelismus beider Reihen habe ich früher zu einer Hypothese benutzt, durch welche ich die verschiedenen grünen Farbstoffe unter einander in Zusammenhang zu bringen suchte. Die gelben Farbstoffe sollten hiernach aus den grünen von gleichem oder ähnlichem Kohlenstoffgehalte durch einfache Abspaltung hervorgehen, wobei andere grüne Farbstoffe mit ähnlichen Kohlenstoffprocenten, aber vermehrten Stickstoffprocenten zurückbleiben mussten. Diese Auffassung des Verhältnisses scheint sich indess nicht zu bestätigen. Nach allen bisherigen Erfahrungen entstehen die gelben Farbstoffe aus den grünen als nächste Producte nur bei tiefer greifenden Zersetzungen, wie bei Oxydation mit übermangansaurem Kali oder Brom etc., wobei der Stickstoff theils als Ammoniak, theils und zwar wahrscheinlich vorzugsweise im freien Zustande entwickelt wird.

Lässt sich die Mannigfaltigkeit der thatsächlich auftretenden Phyllocyanine nicht durch die Annahme erklären, sie seien aus einem ursprünglichen Phyllocyanin in der Weise entstanden, dass bei der Darstellung, infolge der hierbei erforderlichen Operationen, mehr oder weniger gelbe Farbstoffmoleküle abgeschieden worden sind, so bleibt nur noch eine Annahme übrig.

Man muss vermuthen, dass nicht ein Chlorophyll, sondern dass mehrere Modificationen dieses Farbstoffes existiren, die im Chlorophyllkorne gemengt vorkommen. Jede dieser Modificationen lässt sich in ein Phyllocyanin, einen gelben Farbstoff und den früher erwähnten, den Kohlehydraten nahe stehenden Körper zerlegen (vgl. S. 172). Wie die verschiedenen gelben Farbstoffe an die verschiedenen Phyllocyanine gebunden sind, ist natürlich zunächst unmöglich zu entscheiden.

Die vorstehende Annahme ist nicht ganz neu, denn schon Pringsheim und auch Sorby haben auf Grund sehr ausführlicher spektroskopischer Untersuchungen verschiedene leichte Chlorophyllmodificationen unterschieden, die theils wie das Etiolin, das Anthoxanthin, die Farbstoffe der Florideen etc. in verschiedenen Pflanzen, in verschiedenen Organen, oder in ein und derselben Pflanze und demselben Organe, aber zu verschiedenen Vegetationszeiten vorkommen, theils aber auch in demselben Chlorophyllkorne gleichzeitig bestehen. Auch ich selbst habe früher gelegentlich eine Beobachtung gemacht und beschrieben (Chemie und Phy-

siologie der Farbstoffe etc. S. 332), aus der ich damals nur den Schluss ziehen konnte, „dass das Band I. des unentmischten Chlorophylls zwei verschiedenen Farbstoffen angehöre".

Die Aufgabe der Chlorophyllforschung erweist sich somit als noch verwickelter, als anfänglich vorausgesetzt wurde. Vielleicht deutet die Existenz der verschiedenen Chlorophyllmodificationen auf eine leichte Wandelbarkeit derselben, ein Process, der physiologisch von Bedeutung sein könnte, namentlich wenn sich wirklich durch die gelben Farbstoffe hindurch ein Uebergang des Chlorophylls nach den fetten unzweifelhaft auffinden lassen sollte. Letzteres wird das nächste Ziel meiner Untersuchung werden.

Kleine Mittheilungen.

Tabelle der spec. Gewichte von Brechweinstein-Lösungen bei 17,5°, von G. Streit.

Procent Brechweinstein	Vol.-Gew.	Procent Brechweinstein	Vol.-Gew.	Procent Brechweinstein	Vol.-Gew.
0,5	1,005	2,5	1,015	4,5	1,031
1,0	1,007	3,0	1,018	5,0	1,035
1,5	1,009	3,5	1,022	5,5	1,038
2,0	1,012	4,0	1,027	6,0	1,041

Die Procente Brechweinstein stimmen für die Färbereipraxis nahe genug mit den Graden Beaumé überein. (Pol. J. **239.** 168. Ende Jan.)

Liebe's Leguminose in löslicher Form. Dieses dextrinirte, also aufnahmefähiger gemachte, über 24 p. c. Albuminate enthaltende Kraftsuppenmehl ist schon ohne Kochen verwendbar. Stets gleichmässig wohlschmeckend, billiger als jedes ähnliche Handelsproduct, und, weil durch Porcellanmahlgänge gegangen, von grösster Feinheit, hat die lösliche Leguminose als Nährmittel für Reconvalescenten sehr rasch Freunde erworben. Blechdosen à $^1/_2$ und 1 k 1 Mk. 25 Pf. und 2 Mk. 25 Pf. (Pol. Notizbl. **36.** 31. Ende Jan.)

Phosphorescirendes Pulver. Man nehme Austerschalen und reinige sie in warmem Wasser. Dann lege man sie eine halbe Stunde in's Feuer, worauf man sie herausnimmt und abkühlen lässt. Nach völligem Erkalten zerschlägt man sie und zerreibt sie zu feinem Pulver nach Ausscheidung der grauen Theile. Hierauf schüttet man das Pulver (d. h. den gebrannten phosphorsauren Kalk) in einen Schmelztiegel und zwar mit abwechselnden Lagen von Schwefel. Dann bedecke man den Schmelztiegel mit einem Deckel, den man mit feuchtem Cement sorgfältig verschliesst. Sobald der Cementverschluss vollkommen trocken geworden, bringe man den Schmelztiegel eine Stunde lang in's Feuer. Nach erfolgter Abkühlung siebe man die feinsten Theile des Tiegelinhaltes ab, mische sie mit schwachem Leimwasser und gebe zwei dünne Anstriche damit. Diese aufgestrichene Farbe (aus Schwefelcalcium bestehend), leuchtet im Dunkeln, nachdem sie einige Zeit dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird. (Pol. Notizbl. **36.** 30—31. Ende Jan.)

Kautschuköl, von L. Beckers. Unter diesem Namen wird ein Rostschutzmittel in den Handel gebracht, welches bereits, durch Patent geschützt, zum ausschliesslichen Gebrauche bei der gesammten deutschen Armee eingeführt worden ist. Die schützende Wirkung gegen schädliche Einwirkungen auf Metalle wird bei demselben dadurch erreicht, dass auf eine bisher unbekannte Weise, und zwar auf mechanischem Wege, Kautschuk in Oel so eingefügt wird, dass eine Absonderung nicht wieder stattfindet und dass der Kautschuk die ihm eigenthümliche Eigenschaft der Elasticität auch im flüssigen Zustande völlig beibehält und nunmehr solche auf das Oel überträgt. Wenn dieses Oel mittels eines Flanelllappens in möglichst dünner Schicht auf die Metall-

fläche aufgetragen wird, so bildet sich durch langsames Trocknen eine Kautschuk-Oelhaut, welche den Veränderungen des Metalles bei heftigem Temperaturwechsel willig folgend, einen absoluten Schutz gegen atmosphärische Einflüsse gewährt. Nach einjährigem Bestande der schützenden Haut sollen selbst mikroskopische Untersuchungen nicht die geringsten Sprünge in der Oelhaut entdecken lassen. Um diese Oelhaut demnächst zu entfernen, ölt man die Gegenstände wiederum mit Kautschuköl stark ein, lässt es 12 bis 24 Stunden einwirken, worauf man durch Abwischen die reine Metallfläche wieder herstellt. Auch auf die Lockerung bereits vorhandenen Rostes soll die Einwirkung des Kautschuköles eine besonders energische sein. Jedenfalls regt die Empfehlung dieses Artikels durch die deutsche Armee-Verwaltung zu eingehenden Versuchen an. Derselbe ist von der Firma Moreau Vallette in Berlin, Kronenstr. 14, welche die Patente vom Erfinder erworben hat, zu beziehen. (Pol. Notizbl. **36.** 30—31. Ende Jan. Berlin.)

Prüfung des Rosenöles, von A. Ganswindt. Kein Oel wird häufiger verfälscht als das Rosenöl, und zwar zumeist gleich im Oriente selbst; daher die vielfach aufgestellte Behauptung, dass kein absolut reines Rosenöl nach Europa komme, nicht gar unwahrscheinlich ist. Ueberdies ist ein Theil der Verfälschungen uns unbekannt. Am meisten charakteristisch ist jedenfalls der Geruch. Schüttelt man einen Tropfen des Oeles mit 45 g warmen Wassers und sprengt dies in einem Zimmer von mässiger Wärme aus, so füllt sich das Zimmer in wenigen Minuten mit einem Rosendufte, aus welchem feine Nasen fremdartige Gerüche leicht herausfinden. Eine Verfälschung mit fettem Oele entdeckt man leicht durch den Fettfleck, den ein solches Oel auf Papier dauernd zurücklässt. Wallrath bleibt als Rückstand, wenn man einige Tropfen des zu prüfenden Oeles auf einem Uhrgläschen in einem Wasserbade verdunsten lässt. Verfälschungen mit anderen Oelen, welche einen dem Rosenöl ähnlichen Geruch besitzen, wie Geraniumöl, Pelargoniumöl, Palmarosaöl, Rosenholzöl werden am besten mit concentrirter Schwefelsäure nachgewiesen. Gleichviel Tropfen des zu untersuchenden Oeles und der Schwefelsäure werden in einem Uhrgläschen mit einem Glasstäbchen zusammengerührt; reines Rosenöl verändert dabei seinen Geruch nicht, während die fremden Oele einen eigenthümlichen, von dem des Rosenöles deutlich verschiedenen Geruch entwickeln, auch dann, wenn sie mit echtem Rosenöl vermischt sind. Oder man mischt in einem reinen und trockenen Reagensgläschen 5 Tropfen des Oeles mit 20 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure, lässt das Gemisch erkalten, setzt 10 g absoluten Alkohol hinzu und schüttelt um. Bei echtem Oel erfolgt eine ziemlich klare Lösung, welche, bis zum Aufkochen erhitzt, eine auch beim Erkalten klar bleibende gelbbräunliche Flüssigkeit darstellt. Enthielt das Rosenöl irgend Oel von Geranien, Pelargonien etc., so ist die Mischung aus der schwefelsauren Masse und dem Alkohol trübe und erzeugt, ohne sich zu klären, in der Ruhe einen Bodensatz. Beim Einkauf des Rosenöles wäre anzurathen, nur das theuerste und zwar von einem anerkannt soliden Handelshause zu kaufen. (Neue Seifensieder-Ztg. 1881. 32; Pol. Not. **36.** 45—46. Anf. Febr.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 13. **Chemisches Central-Blatt.** 30. März 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

J. Puluj, Ueber *strahlende Elektrodenmaterie.* Nach einer kurzen Zusammenstellung der Resultate seiner Untersuchungen beschreibt der Vf. einen Versuch mit Kathoden, die mit Kreide überzogen waren. Die Kathode selbst leuchtet mit orangefarbigem Phosphorescenzlichte und die Glaswände überziehen sich in kurzer Zeit mit einer äusserst feinen Kreideschicht und zeigen trotz ihrer scheinbar vollkommenen Reinheit und Durchsichtigkeit eine mit Kreide gleiche Phosphorescenz. Dieser Fall bildet einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Ansicht des Vf's., dass die strahlende Materie aus losgerissenen Elektrodentheilchen besteht. Daran knüpft sich ferner die Bemerkung, dass die erste gelbe Schicht, die an metallischen Kathoden beobachtet wird, eine Phosphorescenzerscheinung der äusseren Oxydschicht des Metalles ist.

Im Folgenden werden die diesbezüglichen Untersuchungen Goldstein's einer eingehenden Kritik unterzogen.

Es wird zuerst die Unrichtigkeit der Ansicht nachgewiesen, dass die Kathodenstrahlen bei ihrer Begrenzung durch die Glaswand eine „eigenthümliche Differenzirung" erleiden und die Strahlenenden sich mit einer „äusseren Schicht von hoher Brechbarkeit umkleiden", welche letztere die Phosphorescenz der Glaswand und anderer Körper erzeugen soll, selbst wenn diese im Schatten der Kathodenstrahlen sich befinden.

Zu dem von Goldstein aufgefundenen „secundären" negativen Lichte wird bemerkt, dass dasselbe bereits von Poggendorff an den Spitzen der Holtz'schen Trichterröhren beobachtet wurde.

Um das Wesen der elektrischen Entladung in gasverdünnten Räumen zu erklären, macht Goldstein die Annahme, dass das negative Licht, sowie jede einzelne Schicht des positiven Lichtes, jedes für sich, einen besonderen Strom darstellen, der an dem der Kathode zugewandten Theile jedes Gebildes beginnt und am Ende der negativen Strahlen, beziehungsweise der Schichten, schliesst, ohne dass die Elektricität, welche durch ein Gebilde fliesst, der Reihe nach auch in die anderen eintritt.

Eine solche Annahme ist nach der Ansicht des Vf's. ebenso unstatthaft, wie wenn man beispielsweise aus dem Vorhandensein der Knoten in einer tönenden Glassäule etwa schliessen wollte, dass zwei benachbarte Schwingungsbäuche von einander unabhängig sind, und zwar in der Weise, dass die schwingende Bewegung durch die Knoten nicht durchgeht. Von der unitarischen Ansicht über das Wesen der Elektricität ausgehend, wird dann die Erklärung der Schichten, wie sie der Vf. in seiner ersten Abhandlung gegeben hat, in Kürze angeführt.

Ferner wird nachgewiesen, dass Goldstein einige mit gebogenen Röhren ausgeführte Versuche missverstanden und unrichtig gedeutet hat, indem er dem positiven Lichte eine geradlinige Ausbreitung und die Phosphorescenzwirkung zuschreibt. Eine an beiden Enden mit Elektroden versehene rechtwinkelig gebogene Röhre zeigt beim Durchgange des Stromes an der äusseren Biegung einen Phosphorescenzfleck vom parabolischen Umrisse. Der scharf begrenzte Scheitel ist nach dem positiven Ende des Rohres gekehrt, während die

Begrenzung nach der der Kathode zugewendeten Seite sich verliert. Diese Phosphorescenz schreibt GOLDSTEIN dem positiven Lichte zu, während dieselbe nach der Ansicht des Vf's. darin ihre Ursache hat, dass der Längsschnitt des positiven Schenkels eine Erweiterung des letzten Querschnittes des negativen Schenkels bildet, weshalb hier ebenso ein negatives Lichtbüschel entstehen muss, wie an der Spitze einer Trichterröhre. Die geradlinige Ausbreitung und die Phosphorescenz in den mehrfach gebogenen Röhren gehören somit nicht dem positiven, sondern dem negativen Lichte an.

Zum Schlusse seiner Arbeit sucht GOLDSTEIN die Unwahrscheinlichkeit der convectiven Auffassung der Entladung in gasverdünnten Räumen zu beweisen. Durch Betrachtung des Entladungsvorganges zwischen zwei Kathoden gelangt er unter einigen nichts weniger als wahrscheinlichen Annahmen zum Resultate, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Entladung mindestens 800 000 m in einer Secunde betragen muss. Diese nicht unbedeutende Fortpflanzungsgeschwindigkeit der leuchtenden Theilchen müsste auf Grund des DOPPLER'schen Satzes das Spektrum des Gases beeinflussen, was jedoch die von GOLDSTEIN angestellten Versuche nicht bestätigen.

Dem gegenüber bemerkt der Vf., dass die Voraussetzung, nach welcher die Geschwindigkeit der bewegten Theilchen 800 000 m betragen würde, höchst unwahrscheinlich ist und daher das negative Resultat der spektroskopischen Versuche keineswegs gegen die convective Entladung der Elektricität sprechen kann.

Durch Betrachtung des Druckes im dunklen Raume an der Kathode und im übrigen Gasraume gelangt der Vf. zum Resultate, dass die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Elektrodentheilchen, so lange der dunkle Raum zu sehen ist, jedenfalls kleiner als die Moleculargeschwindigkeit des Gases sein muss, also nur einige hundert Meter betragen kann. Sollte auch die Geschwindigkeit bei höherer Verdünnung, wenn der dunkle Raum das ganze Gefäss erfüllt, noch etwas grösser werden, so wird sie gewiss nicht die Grösse von 800,000 m erreichen.

Als eine weitere Folgerung der kinetischen Gastheorie ergiebt sich das bemerkenswerthe Resultat, dass die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit des dunklen Raumes dreimal kleiner ist als in der hellen Grenzschicht des Glimmlichtes. Die geringe Helligkeit des relativ dunklen Raumes an der Kathode hängt daher hauptsächlich mit der geringeren Zahl leuchtender Elektrodentheilchen zusammen, und nicht, wie von CROOKES angenommen wurde, mit dem Mangel an Zusammenstössen strahlender Materie mit den Gastheilchen. (Wien. Anz. 1881. 40—43. 10. Febr. Wien.)

Th. Thomsen, Ueber *Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Verbindungen.* (Siehe S. 131.) Fortsetzung. Beiträge zur chemischen Theorie des Gesetzes der einfachen Beziehungen. Chinaalkaloide, Tartrate. (Ber. Chem. Ges. **14.** 29—35. 27. Jan. [20. Dec.] Kopenhagen.)

3. Anorganische Chemie.

Karl Garzarolle-Thurnlackh, Ueber *Chlortrioxyd.* Die bis jetzt für Chlortrioxyd gehaltene Substanz ist, sowie das *Euchlorin,* nichts anderes, als ein Gemenge von Unterchlorsäure mit freiem Chlor, resp. Sauerstoff. (Ber. Chem. Ges. **14.** 28. 24. Jan. [24. Dec.] 1880. Graz.)

A. Ditte, Ueber die *Einwirkung der Salzsäure auf Metallchloride.* Forts. von S. 36. In seiner früheren Mittheilung hat der Vf. gezeigt, wie sich diejenigen Chloride verhalten, deren Löslichkeit durch Salzsäure vermehrt wird. Die folgenden Untersuchungen beziehen sich auf die zweite Reihe.

Chlorcalcium. Die Löslichkeit dieses Salzes in einer sauren Flüssigkeit ist um so geringer, je concentrirter die letztere ist, sie nimmt regelmässig ab, und während 100 g Wasser bei 15° ungefähr 70 g wasserfreies Chlorcalcium lösen, nehmen 100 g einer Flüssigkeit, welche 50 g Säure in 100 g Wasser enthält, nur 27 g bei derselben Temperatur auf. Wenn man demnach in eine gesättigte Chlorcalciumlösung einen Strom Chlorwasserstoff leitet und das Gefäss abkühlt, um eine Erhöhung der Temperatur zu vermeiden, so scheidet sich ein Theil des Salzes in Form kleiner Krystalle ab. Diese ziehen sehr begierig Wasser an, man kann sie indessen auf porösem Porcellan in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas oder trockner Luft trocknen und analysiren: sie besitzen die Formel $CaCl, 2HO$. Man erhält dasselbe Hydrat, wenn man geschmolzenes Chlorcalcium in gesättigte wässerige Salzsäure bringt, diese durch kaltes Wasser abkühlt und stark rührt, um jede Temperaturerhöhung zu vermeiden; das Salz löst sich allmälig, sättigt die [Flüss]igkeit und aus dieser scheiden sich dann schöne durchsichtige Krystalle ab. Lässt [man] in dieser gesättigten Lösung Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium liegen, so [ver]winden dieselben allmälig und verwandeln sich vollständig in das krystallisirte [Salz] *$CaCl, 2HO$.* Endlich lassen sich letztere auch noch darstellen, indem man einen

Strom Chlorwasserstoffgas auf die Krystalle des Salzes $CaCl, 6HO$ einwirken lässt; dieselben schmelzen zuerst und scheiden darauf Krystalle von obiger Formel ab.

Chlorstrontium. Dasselbe verhält sich gerade so wie das vorhergehende Salz: 100 g Wasser lösen davon bei 17° etwa 50 g; 100 g gesättigte wässerige Salzsäure nur 2 g. Man erhält ein krystallisirtes Hydrat, $SrCl, 2HO$.

Cobaltchlorür. Eine bei 12° gesättigte wässerige Lösung dieses Salzes ist blassrosa und enthält im Liter 415 g; leitet man langsam einen Strom von Chlorwasserstoffgas ein und erhält die Temperatur dabei möglichst constant, so ändert sich die Farbe und wird tief dunkelblauviolet; beim Abkühlen scheiden sich daraus schöne, ebenso gefärbte Nadeln von der Zusammensetzung $2CoCl, 3HO$ ab. Leitet man in eine schon gesättigte Lösung von Cobaltchlorür bei 35° einen Strom von Salzsäure, so wird die Farbe dunkelamethystblau und die daraus abgeschiedenen, ebenso gefärbten Krystalle enthalten nur 1 Aeq. Wasser. In keinem Falle erhält man das wasserfreie Cobaltchlorür, welches nach den Angaben von Proust unter diesen Bedingungen entstehen soll. Jene beiden blauen Hydrate ziehen sehr begierig Wasser an und absorbiren aus feuchter Luft eine gewisse Menge von Dampf, indem sie sich rosa färben und schliesslich in Pulver zerfallen.

Verschiedene andere Chloride verhalten sich in ähnlicher Weise und die folgende Tabelle giebt eine Zusammensetzung der erhaltenen Resultate:

	Wasser		Gesättigte Salzsäure bei 12°	
	Chlorür gelöst in 1 l	Krystalle daraus	Chlorür gelöst in 1 l	Krystalle daraus
Chlorcalcium	700	$CaCl, 6HO$	270	$CaCl, 2HO$
Chlorstrontium	500	$SrCl, 6HO$	20	$SrCl, 2HO$
Chlormagnesium	720	$MgCl, 6HO$	65	$MgCl, 2HO$
Cobaltchlorür	415	$CoCl, 6HO$ roth	205	$2CoCl, 3HO$ blau
"		"	"	$CoCl, HO$ blau
Nickelchlorür	600	$NiCl, 6HO$ grün	40	$NiCl, HO$ grüngelb
Manganchlorür	870	$MnCl, 4HO$ rosa	190	$MnCl, HO$ weiss
Kupferchlorid	630	$CuCl, 2HO$ blaugrün	290	$CuCl, HO$ braungelb

4. *Chlorkalium.* Die Löslichkeit dieses Chlorides nimmt wie die der vorigen beträchtlich ab, wenn die Lösung mehr und mehr mit Chlorwasserstoff gesättigt wird; die Abnahme ist eine regelmässige, und in ganz concentrirter Säure wird die Löslichkeit sehr gering. Warme Flüssigkeiten lösen mehr als kalte und scheiden beim Abkühlen Krystalle des wasserfreien Chlorides ab. Eine gewisse Anzahl anderer Chloride verhält sich ähnlich, und für alle senkt sich die Curve der Löslichkeit sehr regelmässig in dem Maasse, wie der Säuregehalt der Flüssigkeit zunimmt. Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Resultate bei 17°:

	Wasser	Concentrirte Salzsäure
Chlorkalium	35	1,9
Chlorammonium	33,7	3,7
Chlorbarium	32,9	0,4
Chlornatrium	27,0	0,0
Chlorthallium	0,5	0,04

Den früher beschriebenen zwei Gruppen der Chloride, deren Löslichkeit sich in Salzsäure vermehrt, schliessen sich hiernach zwei andere Gruppen an, welche die Salze umfassen, die in sauren Flüssigkeiten weniger löslich sind als in Wasser. Die eine der letzteren enthält in Wasser sehr leicht lösliche Salze, welche sich daraus in Form krystallisirter Hydrate abscheiden. Die Salzsäure hat die Wirkung, dass sie die Menge des gelösten Chlorides zwar vermindert, aber doch schliesslich noch eine ansehnliche Löslichkeit zurücklässt; die letzte Gruppe endlich enthält die Salze, welche aus Wasser, sowie auch aus Salzsäure im wasserfreien Zustande krystallisiren, deren Löslichkeit in conc. Säure indess fast auf Null reducirt ist. (C. r. **92**. 242—44. [31.] Jan.)

J. M. Eder, Ueber *einige Eigenschaften des Bromammoniums.* Bei der Verwendung des Bromammoniums zur Herstellung von lichtempfindlichem Bromsilber beobachtete Vf. eine nicht unbedeutende Dissociation der wässerigen Lösung dieses Salzes. Diese Beobachtung veranlasste ihn, diese und einige andere Eigenschaften des Bromammoniums, insbesondere die Dichte- und Löslichkeitsverhältnisse, näher zu studiren.

I. Das von ihm untersuchte reine Bromammonium hatte bei 15°C. in krystallisirtem Zustande das spec. Gewicht 2,3270; das sublimirte Salz zeigte das spec. Gewicht 2,3394, welches also etwas grösser als das des krystallisirten Salzes ist. Das Bromammonium ist nicht ganz beständig, wenn Luft und Licht Zutritt haben; es wird nämlich allmälig gelb und enthält dann neben Bromwasserstoffsäure etwas freies Brom. Wird das Salz aber in wohl verschlossenen Gefässen und bei gedämpftem Lichte aufbewahrt, so ist dessen Zersetzung sehr gering. Eine unter diesen Umständen in der Sammlung des Prof. Pohl seit dem Jahre 1858 aufbewahrte Probe zeigt heute erst einen kaum wahrnehmbaren Stich ins Gelbe. In schlecht verschlossenen Gefässen und im hellen Tageslichte aufbewahrt wird das Bromammmonium oft schon nach 1 bis 2 Jahren tief gelb.

II. Bei der Auflösung von Bromammonium in Wasser tritt eine bedeutende Temperaturerniedrigung ein. Beim Lösen von 25 g des Salzes in 50 g Wasser von 15,1°C. sank die Temperatur auf —1,1°C.; die Temperaturerniedrigung betrug demnach 16,2°C. Das Bromammonium braucht bei 100°C. ungefähr die Hälfte des Wassers zur Lösung, als bei 10°C.

Ein Theil des Salzes bedarf bei einer Temperatur von

10°	16°	30°	50°	100°C.
1,51	1,39	1,23	1,06	0,78

Theile Wasser zur Lösung.

In starkem Alkohol (d = 0,806) löste sich ein Theil Bromammonium bis 15°C. in 32,3 Thln.*; bei der Siedetemperatur waren nur 9,5 Thle. Alkohol zur Lösung erforderlich. Von Aether (d = 0,729) sind 890 Thle. zur Lösung von einem Theile Bromammonium nöthig. —

III. Wässerige Bromammoniumlösungen von verschiedener Concentration zeigten folgende spec. Gewichte:

Procentgehalt der Lösung an Bromammonium	5	10	15	20	30	41,09
Dichte der Lösung bei 15°C.	1,0326	1,0652	1,0960	1,1285	1,1921	1,2920.

Die Lösung, welche 41,09 p. c. enthielt, entsprach einer bei 15°C. gesättigten wässerigen Bromammoniumlösung.

IV. Eine wässerige Bromammoniumlösung spaltet sich sehr leicht in Ammoniak, welches sich verflüchtigt, und Bromwasserstoffsäure, welche in der wässerigen Lösung grösstentheils zurückbleibt. Leitet man durch eine schwach saure Bromammoniumlösung einen (von ammoniakalischen Dämpfen befreiten) Luftstrom, so entweichen nach längerer Zeit geringe Mengen von Ammoniak. Bei 16°C. entweicht nach 2 Stunden so viel Ammoniak, dass es auf Lackmus- und Curcumapapier deutlich reagirt. Bei 30°C. ist die Dissociation schon so stark, dass rothes Lackmuspapier von den entweichenden Wasserdämpfen sofort gebläut wird.

In einer siedenden wässerigen Bromammoniumlösung lässt sich der Verlauf der Spaltung quantitativ verfolgen.

Es wurden 12 g Bromammonium in 400 ccm Wasser gelöst und bei 749,0 mm Barometerstand destillirt. Das Destillat wurde von je 50 zu 50 ccm gesondert aufgefangen, bis der Rückstand nur mehr ungefähr 50 ccm betrug. Die verschiedenen Destillate wurden mit Schwefelsäure titrirt, von welcher 1 ccm 0,00161 g NH_3 entsprach.

Die ersten 50 ccm Destillat erforderten 2,50 ccm Säure
Die zweiten 50 „ „ „ 0,65 „ „
Die dritten 50 „ „ „ 0,50 „ „
Die vierten 50 „ „ „ 0,41 „ „
Die fünften, sechsten und siebenten 50 ccm Destillat erforderten je 0,3 ccm Säure.

---

* Nach einer zweiten Bestimmung löste sich ein Theil Bromammonium in 31,5 Thln. Alkohol von 0,794.

Nun wurde der Destillationsrückstand neuerdings verdünnt (auf 350 ccm) und destillirt. Die einzelnen Fractionen erfordern folgende Säuremengen:

die ersten	50 ccm	0,40 ccm Säure
die zweiten	50 „	0,25 „ „
die dritten bis fünften	50 „	0,15 „ „

Es wurde sodann wieder Wasser zugesetzt und die Destillation fortgesetzt.

Die ersten 50 ccm dieses Destillates erforderten 0,12 ccm Säure.

Die zweiten bis sechsten 50 ccm dieses Destillates erforderten 0,10—0,05 ccm Säure.

Die Summe des abgespaltenen und überdestillirten Ammoniaks erforderte mithin 6,53 ccm Schwefelsäure zur Neutralisation, entsprechend 0,0105 g NH_3. Der Destillationsrückstand reagirte stark sauer und enthielt 0,052 g BrH, also nur unbedeutend mehr als der Menge des überdestillirten Ammoniaks entspricht. Es erscheint bemerkenswerth, das die ersten ammoniakalischen Destillate stets bromfrei waren, die letzten (wobei der Siedepunkt der Lösung auf 104—105° C. stieg) aber deutliche Mengen Bromwasserstoff enthielten. Diese Erscheinung mag dadurch erklärt werden, dass sich Bromwasserstoff neben Ammoniak verflüchtigt, der erstere aber grösstentheils noch im Kolben condensirt wird und nur gegen Schluss der Destillation geringe Mengen bis in das Kühlrohr gelangen, wo sie sich mit dem überschüssig vorhandenen Ammoniak zu Bromammonium vereinigen. Die allmälig und ziemlich regelmässige Abnahme des entweichenden Ammoniaks bei steigendem Säuregehalte der Bromammoniumlösung zeigt, dass die Dissociation abnimmt, je mehr Säure vorhanden ist. Die Verdünnung der Lösung scheint von geringem Einflusse auf die Dissociation der siedenden Lösung zu sein. Auch aus einer *alkoholischen Bromammoniumlösung* entweichen beim Sieden ammoniakalische Dämpfe.

Erhitzt man getrocknetes Bromammonium, welches, wie bei den sämmtlichen Versuchen von schwach saurer Reaction war, so entweichen bei beginnender Sublimation grosse Mengen von Ammoniak. Die Entwickelung von ammoniakalischen Dämpfen hält während des grössten Theiles der Sublimation an und erst gegen das Ende derselben entweichen schwere saure Dämpfe, wahrscheinlich aus bromwasserstoffhaltigen Bromammonim bestehend. (Wien. Sitzungsber. **82.** 2. Abth. Dec. 1880. Wien.)

F. W. Clarke u. **E. A. Kebler,** *Oxalsaures Chrombarium.* Eine Wiederuntersuchung dieses von Rees-Reece (C. r. **21.** 1116) beschriebenen Salzes gab Bestätigung für die Formel $C_{12}Cr_2Ba_3O_{24}.7\,H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 36. 24. Jan. [24. Dec.] 1880.)

Friedr. C. G. Müller, Ueber den *Wasserstoff- und Stickstoffgehalt im Eisen und Stahl.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 6—14. 24. [5.] Jan. Hannover.)

F. W. Clarke und **Mary E. Owens,** Einige *neue Uransalze.* Zweifach chloressigs. Urannatrium, $C_2H_2NaClO_2.2[C_2H_2Cl(UO)O_2], 2\,H_2O$; einfachbromessigsaures Urannatrium, $C_2H_2NaBrO_2.2[C_2H_2(UO)BrO_2]$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 35—36. 24. Jan. [24. Dec. 1880.]

4. Organische Chemie.

J. Mauthner und **W. Suida,** Ueber *gebromte Propionsäuren* und *Akrylsäuren.* Ausgehend von der β-Monobromakrylsäure von Philippi und Tollens wurde Tribrompropionsäure, Dibromakrylsäure, Tetrabrompropionsäure und Tribromakrylsäure dargestellt ihre Zersetzungen studirt. Die Tribrompropionsäure entsteht beim Zusammenbringen von Monobromakrylsäure und Brom bei gewöhnlicher Temperatur. Die aus ihr durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge erhaltene Dibromakrylsäure ist identisch mit der von Jackson und Hill aus Mucobromsäure erhaltenen und liefert beim Erwärmen mit Brom auf 100° die Tetrabrompropionsäure, die ihrerseits wieder durch Bromwasserstoffabspaltung in Tribromakrylsäure übergeht. Sowohl die höher bromirten Propionsäuren als die Akrylsäuren zerfallen bei höherer Temperatur, insbesondere bei Gegenwart von Basen in Kohlensäure und substituirte Aethylene. Dibrompropionsäure liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Acetylen. Die Propionsäuren zerfallen in dem angedeuteten Sinne viel leichter, als die aus ihnen hervorgegangenen Akrylsäuren. Die Constitution der besprochenen Säuren wird abgeleitet aus dem (schon von Jackson und Hill beobachteten) leichten Uebergange der Dibromakrylsäure in Malonsäure, sowie aus ihrer Spaltung in Kohlensäure und das unsymmetrische Dibromäthylen. Der Schmelzpunkt der Propionsäuren steigt regelmässig mit der Vermehrung der Bromatome an einem Kohlenstoffatome. Eine andere Art der Beziehung besteht zwischen dem Bromgehalte und Schmelzpunkte der Akrylsäuren, wo der Eintritt der Bromatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen erfolgt. (Wien. Anz. 1881. 22—23. 3. Febr. Wien. Ludwig's Laboratorium.)

C. Böttinger, Ueber eine *Bildungsweise des Pyrrols.* Nachdem es dem Vf. gelungen war, die Brenztraubensäure in einen Abkömmling des Picolins, die Uvitoninsäure, umzuwandeln, richtete sich seine Aufmerksamkeit auf die Reactionsproducte der Glyoxyl-

säure und des Ammoniaks. Amidoglyoxylsaures Ammonium, amidoglyoxylsaures Calcium, ein Farbstoff* und ein Condensationsproduct des amidoglyoxylsauren Ammoniums finden sich in seiner Abhandlung „Beitrag zur Kenntniss der Glyoxylsäure" (Ann. Chem. Pharm. **198.** 218) beschrieben.

Wird amidoglyoxylsaures Calcium erhitzt, so entweichen Ammoniak, carbaminsaures Ammonium und eine Base von den Eigenschaften des Pyrrols. Diese Base gewinnt man aber in reichlicherer Menge, wenn man ein Gemisch von Natronkalk und dem Kalksalze des Condensationsproductes des amidoglyoxylsauren Ammoniums der trocknen Destillation unterwirft. Neben wenig Ammoniak und Wasser geht die Base als bräunlich gefärbte, in Wasser unlösliche, in Aether leicht lösliche Flüssigkeit über. Die Base ist sehr flüchtig, ihre ätherische Lösung entwickelt sie beim Erwärmen in so reichlicher Menge, dass ein genäherter, mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan intensiv geröthet wird. Der Geruch der Base erinnert vielleicht an den des Chloroforms und an den der Pyridinbasen. Die Base löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, aber diese Lösungen färben sich sofort rothbraun und scheiden beim Erhitzen rothe harzige Massen auz. Die Base wird von Eisenchlorid, dichromsaurem Kalium, Platinchlorid sofort oxydirt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 48. 24. Jan. [31. Dec.] München.)

Zd. Hanns Skraup, *Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.* In dieser Arbeit wird eine *Darstellungsmethode des Chinolins* aus Nitrobenzol, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure beschrieben, die in sehr guter Ausbeute (bis 75 p. c. der theoretischen) ein vollständig reines Product liefert. Dieses Chinolin ist identisch mit dem aus Cinchonin und mit dem von Baeyer aus dem Hydrocarbostyril erhaltenen, und demnach auch mit dem im Steinkohlentheer befindlichen. Die skizzirte Methode ist einer grossen Verallgemeinerung fähig, so dass nach ihr eine ganze Reihe bisher ganz unbekannter Chinolinderivate darstellbar sind, von welchen in vorliegender Arbeit die aus dem o-Nitro- und Amidotoluol, sowie aus den isomeren p-Verbindungen, endlich aus α-Nitro- u. α-Amidonaphtalin entstehenden Basen, das Orthotoluchinolin, Paratoluchinolin und Naphtochinolin, nebst einer Reihe ihrer Verbindungen, sowie ihrer Oxydationsproducte ausführlicher beschrieben sind. (Wien. Anz. 1881. 50—51. 17. Febr. Wien, Barth's Lab.)

Edward J. Hallock, Ueber *Brommitro- und Chlornitrophenetole.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 26—38. 24. Jan. [17. Dec. 1880.] Atlanta, Ga., Ver.-Staaten.)

Oscar Jacobsen, *Oxytoluolsäuren und Oxyphtalsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 38 bis 43. 24. Jan. [29. Dec. 1880.] Rostock)

Oscar Jacobsen, Ueber *Oxymesitylensäure aus Xylol.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 43—44. 24. Jan. [29. Dec. 1880.] Rostock.)

H. Greenish, Untersuchung des *Buschthees.* Unter dem Namen Honigthee erhielt Dragendorff aus London im Frühlinge des vor. Jahres eine Drogue, die im Caplande als Thee-Surrogat gebraucht wird. Diese Drogue besteht aus den Stengeln und Blättern einer Cyclopiaart (Papilionaceen), wahrscheinlich Cyclopia longifolia oder galloides. Die Untersuchung bezweckte zunächst den Nachweis von Theïn, welcher indess nicht gelang. Man schied dagegen zwei Substanzen aus der wässerigen Lösung aus: *Cyclopin,* $C_{25}H_{28}O_{13} + H_2O$, und *Oxycyclopin,* $C_{25}H_{30}O_{16}$. Ersteres giebt mit Salzsäure eine rosarothe bis tief kirschrothe Färbung, herrührend von einem Spaltungsproducte, *Cyclopiaroth,* $C_{19}H_{22}O_{10}$, welches neben Zucker nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_{25}H_{28}O_{13} + 3H_2O = C_{19}H_{22}O_{10} + C_6H_{12}O_6.$$

Sowohl das Cyclopin, als auch das Oxycyclopin lösen sich in Wasser zu einer rothbraunen Flüssigkeit auf, die mit Salzsäure die oben erwähnte rothe Reaction liefert. Kupferacetat bewirkt einen schmutzigen, Brechweinstein und Leimlösung keinen Niederschlag. Eisenchlorid färbt dunkelolivengrün, Kalilauge dunkelrothbraun und die alkalische Lösung fluorescirt sehr deutlich ins Grüne. Mit dem Oxycyclopin ist diese Fluorescenz kaum oder gar nicht zu erkennen. Fröhde's Reagens giebt mit der trocknen Substanz eine rasch vorübergehende intensiv violette Färbung. Das Cyclopiaroth löst sich wenig im Wasser, sehr wenig in Aether, Chloroform oder Benzin, wohl aber in Alkohol, namentlich wenn es frisch gefällt vorliegt. Ammoniak (und auch Kalilauge) giebt eine sehr schöne, tief weinroth gefärbte Solution, die aus Chlorcalcium und Alaunlösungen violette Flocken fällt. Zu der von Hlasiwetz (Ann. Chem. Pharm. **79.** 130) untersuchten Chinovagerbsäure scheint das Cyclopin in naher Beziehung zu stehen. Erster schreibt Hl. die Formel $C_{14}H_{18}O_8$ zu. Wie das Cyclopin, so liefert auch die Chinovagerbsäure beim Kochen mit Säuren ein rothes Zersetzungsproduct, das Chinovaroth, welches sich von dem Cyclopia-

* Die wässerige Lösung des Farbstoffes besitzt ein Absorptionsspektrum, welches dem des ..hsins ähnelt.

roth dadurch unterscheidet, dass es in Aether leicht löslich ist. Durch ihre Leichtlöslichkeit in Aether unterscheidet sich vom Cyclopin die Chinovagerbsäure, die aber auch mit Leimlösung und Brechweinstein Niederschläge giebt, Eigenschaften, die der Chinovagerbsäure nicht zukommen. Obgleich die Verwandtschaft des Cyclopins sowohl mit diesen als auch mit einigen anderen Gerbsäuren eine sehr ausgesprochene ist, so hält sich Vf. doch für kaum berechtigt, dasselbe in die Gruppe der Gerbstoffe zu verweisen, da die die Gerbsäuren am meisten charakterisirenden Eigenschaften ihm nicht zukommen, namentlich fehlt der adstringirende Geschmack und die Fällbarkeit durch Leim- und Brechweinsteinlösungen. Aus dem Aetheralkoholextracte wurde nach Fällung des Cyclopins eine Substanz von der Formel $C_{14}H_{18}O_{12}$ (?) abgeschieden, welche sich in Wasser mit gelber Farbe, in Alkalien dagegen mit grünlicher Farbe löst und eine an Uranglas erinnernde Fluorescenz zeigt. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 133—40. 22. Febr. Dorpat.)

O. Hesse, Zur *Kenntniss der Alkaloide.* Der Verf. kommt zu folgenden Schlüssen: 1. das von CLAUS untersuchte, von BUCHLER gelieferte Homocinchonidin bestand im Wesentlichen aus Cinchonidin; 2. das von CLAUS und BOCK untersuchte, von BOCK und BÄTCKE analysirte Homocinchonidin war im Wesentlichen Cinchonidin; 3. das von CLAUS und DANNENBAUM untersuchte Cinchonidin war Homocinchonidin; 4. das Phenylhomocinchonidin von CLAUS und BÄTCKE ist wahrscheinlich weder Phenylhomocinchonidin noch Phenylcinchonidin. (Ber. Chem. Ges. **14.** 45—47. 24. [1.] Jan. Feuerbach.)

R. Maly und **F. Hinteregger,** *Studien über Caffeïn und Theobromin.* II. Abtheil. (Vergl. S. 162). In diesem Theile der Arbeit werden die Oxydationsproducte, welche unter dem Einflusse der Chromsäuremischung entstehen, weiter verfolgt. Ausser Cholestrophan findet man noch Ammoniak, Methylamin, Kohlensäure und eine Säure, die ein schön krystallisirendes Bariumsalz liefert. Diese Säure wurde als *Methyloxaminsäure* erkannt; sie ist aber nicht ein directes Oxydationsproduct des Caffeïns oder Theobromins, sondern entsteht secundär aus jenem Antheile der methylirten Parabansäuren (Cholestrophan), welche sich dem Ausschütteln mit Aether entziehen. Ihre Bildung erfolgt durch die aufeinander folgende Einwirkung stärker werdender basischer Substanzen. Während nämlich mit Alkalien behandelt, das Cholestrophan neben Oxalat Dimethylharnstoff liefert, wird es bei Digestion mit aufgeschwemmtem kohlensauren Barium so angegriffen, dass nur das Harnstoff-Carboxyl austritt:

$$H_2O + CO\begin{matrix}NCH_3CO\\NCH_3CO\end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix}NHCH_3CO\\NHCH_3CO\end{matrix}$$

und *Dimethyloxamid* entsteht. Wirken weiter auf das Dimethyloxamid Kaliumcarbonat oder Barytwasser, so wird unter Auflösung einer Methylamingruppe die *Methyloxaminsäure* gebildet:

$$\begin{matrix}CONHCH_3\\CONHCH_3\end{matrix} + HOK = \begin{matrix}CONHCH_3\\COOK\end{matrix} + NH_2CH_3.$$

Dies sind jene Bedingungen, unter welche das der Ausschüttelung sich entziehende Cholestrophan bei der weiteren Vorarbeitung der Chromlaugen gelangt. Es bleiben als directe Oxydationsproducte, von den methylirten Parabansäuren abgesehen, daher nur einfache Körper. Die quantitative Bestimmung der bei der Caffeïnoxydation auftretenden Kohlensäure gab im Mittel 44,16 p. c., die Theorie verlangt für 2 Mol. CO_2 45,3 p. c. Für Caffeïn lässt sich die Oxydationsgleichung daher durch

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_5H_6N_2O_3 + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3$$

ausdrücken und für Theobromin durch

$$C_7H_8N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_4H_4N_2O_3 + 2CO_2 + CNH_5 + NH_3.$$

Die Abhandlung enthält auch eine krystallographische Untersuchung des methyloxaminsauren Bariums von RUMPF. (Wien. Anz. 1881. 38—39. 10. Febr. Graz.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Muck, Ueber ein *Mineralvorkommen auf der Zeche Courl in Westfalen.* Auf der Sohle eines Querschlages der Zeche Courl, welche beinahe ein Jahr unter Wasser gestanden hatte, fand sich nach Trockenlegung derselben eine etwa 0,5 m dicke Lage eines beinahe überall rein weissen Schlammes. Die untersuchte Mineralsubstanz stellt eine homogene weisse, auch in dickeren Lagen etwas durchscheinende käseartige Masse von deutlich salzigem Geschmacke dar. Letzterer rührt, wie von vornherein zu vermuthen war, von dem salzigen Grubenwasser der Zeche her. Eine grössere Menge der Substanz wurde in kaltem Wasser suspendirt uud durch wiederholte Decantation und schliesslich

auf dem Filter bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Gegen Ende des Auswaschens namentlich bleibt die Substanz lange suspendirt und geht leicht durch das Filter. Die Waschwasser enthielten neben Chlor und etwas Schwefelsäure nur Natron, Kalk, Magnesia, also die regelmässigen Bestandtheile salziger Grubenwasser, aber keine Thonerde. Das Nichtvorhandensein der Thonerde, der einzigen Basis (von höchst geringen Spuren Eisenoxyd abgesehen), welche in der gewaschenen Substanz neben Schwefelsäure, Wasser und etwas Kieselsäure vorhanden ist, berechtigt zu der Annahme, dass die reine Substanz in Wasser unlöslich ist, also beim Fortwaschen der fremden Salze in ihrer Zusammensetzung nicht verändert wird.

Die gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Substanz stellt ein leichtes kreideartiges, zwischen den Zähnen durchaus nicht knirschendes Pulver dar. Beim Erhitzen in der Probirröhre erfolgt reichliche Wasserabgabe und Entwickelung von schwefliger Säure; der Rückstand färbt sich vorübergehend schwach grau und ist völlig unschmelzbar. Die nicht geglühte, namentlich aber die noch feuchte Substanz löst sich mit grösster Leichtigkeit und ohne Rückstand in kalten Mineralsäuren und auch in Kalilauge. Die mit möglichst wenig erwärmter Salzsäure dargestellte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Dieser Umstand beweist, dass die Kieselsäure nicht als solche, resp. als Hydrat zugegen ist. Die partielle Löslichkeit in Natricumcarbonat spricht überdies nicht dagegen, da dieselbe erstens eine nur geringe ist, zweitens aber aus sehr vielen Aluminiumsilicaten, sowohl Kieselsäure als auch Thonerde, durch Natriumcarbonat ausgezogen wird. Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz ergab Zahlen, welche sehr nahe dem Verhältnisse von $10\,Al_2O_3 : 2\,SO_3 : SiO_2 : 45\,H_2O$ entsprechen. Existente, d. h. natürlich vorkommende Aluminiumverbindungen in der Substanz annehmend, gelangt man zu der (im gemeinten Sinne „rationellen") Formel:

$$2\underbrace{(Al_2O_3, SO_3, 9\,H_2O)}_{\text{Aluminit}} + \underbrace{Al_2O_3, SiO_2\,6\,H_2O}_{\text{Allophan}} + 7\underbrace{(Al_2O_3, 3\,H_2O)}_{\text{Hydrargillit.}}$$

Nur beiläufig erwähnt Vf., dass beim Kochen der Mineralsubstanz mit Sodalösung 0,268 p. c. SiO_2, nahezu sämmtliche SO_3 und etwa 10 p. c. Al_2O_3 ausgezogen werden. Nach den im Sodaauszuge befindlichen Mengen Al_2O_3 und SO_3 löst sich mithin das supponirte Sulfat (Aluminit) völlig als solches.

Die merkwürdige Beobachtung gab dem Vf. Veranlassung, über die bis jetzt nicht bekannt gewordene sehr bedeutende *Löslichkeit von Aluminiumsalzen und Aluminiumhydrat* directe Versuche anzustellen, über deren interessantes Ergebniss er an anderer Stelle seiner Zeit berichten will.

Die nachstehende Analyse (I.) des über dem Thonerdeminerale stehenden Wassers scheint die doch gerade nicht fern liegende Vermuthung, dass jenes mit diesem in genetischem Zusammenhange stehe, durchaus nicht zu bestätigen.

Das Ergebniss der Analyse II, welche zwei Jahre früher mit dem Grubenwasser vorgenommen wurde, ist — abgesehen von dem fehlenden Eisengehalte — dem der Analyse I sehr ähnlich. Das Eisen (als Fe_2O_3 aufgeführt) war nur spurweise gelöst und auch im filtrirten Wasser als höchst fein suspendirtes Oxydhydrat vorhanden, herrührend von ursprünglich gelöstem Carbonate.

	I	II	(oder im Liter)		
Na_2O . . .	6,98260	7,39784	NaCl . . .	13,1678	13,9493
CaO . . .	0,77437	1,02480	$CaCl_2$ . .	1,7774	1,4677
MgO . . .	0,24900	0,32720	$MgCl_2$ . .	0,2515	0,3235
Cl	9,02426	9,64236	$CaSO_3$ . .	0,1594	0,1646
SO_3	0,09380	0,09682	$MgCO_3$ . .	0,3375	0,4009
CO_2 . . .	0,11770	0,20998	SiO_2 . . .	0,0015	nicht be-
SiO_2 . . .	0,00150	nicht be-	Fe_2O_3 . .	0,0091	stimmt
Fe_2O_3 . . .	0,00912	stimmt		15,7042	16,3060

Auf Thonerde (und SiO_2) wurde bei der früheren Analyse (II) nicht Rücksicht gemen, aber auch bei der späteren (I) wurden selbst unter Anwendung von 31 keine mmbaren Mengen Thonerde gefunden. Es bleibt somit nur anzunehmen übrig, dass uf der Streckensohle abgelagerte Aluminiumverbindung an einer vom Endpunkte rnten Stelle stattgefunden hat, und nach vorgängiger Einwirkung vitriolischer, durch

Oxydation bekanntlich immer eisenärmer und dabei immer saurer werdenden Wasser auf Thonsilicat, durch Umsetzung von Aluminiumsulfat mit Carbonaten (des Calciums und Magnesiums) entstanden ist. Die auf den ersten Blick überraschend erscheinende Abwesenheit von Eisen lässt sich in gleicher Weise erklären, wie bei den vom Vf. aufgefundenen und früher beschriebenen Thonerdemineralien von Schwelm; durch die Thatsache nämlich, dass aus einer gemischten Lösung von Aluminium- und Eisenoxydsalz das Eisenoxyd durch fractionirte Fällung (neben einer gewissen Menge Thonerde) vollständig abgeschieden werden kann, so dass nur noch Aluminiumsalz in Lösung bleibt. (Ztschr. f. B.-, H.- und Sal.-Wesen **28.** Vom Vf. mitgetheilt.)

W. Gintl, *Analyse der Ferdinandsbrunnquelle in Marienbad.* Der Vf. hat die jedem Besucher Marienbads wohlbekannte Ferdinandsquelle, nachem deren Neufassung bewirkt worden war, von Neuem analysirt, und giebt folgende Gesammtübersicht der in der Quelle enthaltenen Bestandtheile.

In 10 000 g Wasser sind enthalten (die kohlensauren Salze als neutrale Carbonate berechnet):

Kaliumsulfat	0,49262 g	Ferrocarbonat	0,53464 g
Natriumsulfat	47,15345 „	Manganocarbonat	0,13281 „
Calciumsulfat	0,14899 „	Bas. Aluminiumphosphat	0,06334 „
Natriumnitrat	0,12355 „	Kieselerde	0,77645 „
Natriumchlorid	17,11257 „	Organische Substanz	1,00521 „
Magnesiumchlorid	0,77146 „	Arsen	Spuren
Natriumcarbonat	14,54793 „	Borsäure	Spuren
Lithiumcarbonat	0,19061 „	Brom	Spuren
Ammoniumcarbonat	0,05099 „	Strontianerde	Spuren
Calciumcarbonat	4,80347 „	Halb gebundene Kohlensäure	10,60759 „
Magnesiumcarbonat	3,95385 „	Freie Kohlensäure	31,79302 „

entsprechend 16728,67 ccm bei 760 mm Barometerstand und 10,3°C., der Temperatur der Quelle. (Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1880; Pharm. Centralh. **22.** 67. 10. Febr.)

7. Analytische Chemie.

Schneider, Ueber das *Palladiumchlorür als Reagens auf Kohlenoxyd.* Das zuerst von Fodor empfohlene Palladiumchlorürpapier (Filtrirpapier mit einer Lösung von 0,0002 g $PdCl_2$ auf 100 g Wasser getränkt), welches durch eintretende schwarzgraue Färbung eine Anwesenheit von Kohlenoxyd in der Luft anzeigen soll, giebt, wie bereits Böttger (1858) gezeigt hat, auch mit Grubengas Aethylen und Wasserstoff, sowie mit Leuchtgas dieselbe Farbenänderung. Der Vf. theilt jetzt mit, dass die Schwärzung eintritt durch Wasserstoff, Leuchtgas, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Ozon; es ist daher zur Kohlenoxydbestimmung unbrauchbar. (Rep. analyt. Chem. **1.** 54. 15. Febr. Dresden.)

H. Precht, Ueber die *Bestimmung des Kaliumsulfates im Kaïnit.* Hierzu benutzt der Vf. die Thatsache, dass der Kaïnit in den Bergwerken nur mit wechselnden Mengen von Steinsalz verunreinigt ist, dagegen bleibt der Gehalt der übrigen in minimaler Quantität auftretenden Gemengtheile von Anhydrid und Thon in verschiedenen Schichten constant. Da nun der Chlorgehalt im Kaïnit der Formel $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2, 6H_2O$ entsprechend 14,28 p. c., und im Steinsalze 60,61 p. c. beträgt, so ist auf Grund dieser Differenz ein Mittel vorhanden, um aus einer Chlorbestimmung den Gehalt an Kaliumsulfat hinreichend genau ermitteln zu können. Mit zunehmendem Chlorgehalte des zu untersuchenden Mahlgutes sinkt der Gehalt an Kaliumsulfat. Die Rechnung ergiebt, dass für eine Zunahme von 1 p. c. Chlor eine Abnahme von 0,76 p. c. Kaliumsulfat eintreten muss; der Chlornatriumgehalt steigt unter denselben Bedingungen um 2,16 p. c. Bei der Ausführung dieser Methode werden 10 g fein gemahlener Kaïnit in 500 ccm Wasser gelöst, dann, ohne die Lösung zu filtriren, 20 ccm (entsprechend 0,4 p. c. Kaïnit) mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (nach Mohr) bis zur deutlichen Bildung von Silberchromat titrirt. Nach der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung wird aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Tabelle der Gehalt an Kaliumsulfat abgelesen; die Zahlen für ganze Cubikcentimeter sind folgende:

$^1/_{10}$ Normalsilberlösung	Kaliumsulfat	Chlornatrium
24,0 ccm	29,33 p. c.	15,17 p. c.
25,0 "	28,67 "	17,08 "
26,0 "	27,89 "	19,00 "
27,0 "	27,21 "	21,09 "
28,0 "	26,55 "	22,80 "
29,0 "	25,87 "	24,68 "
30,0 "	25,11 "	26,60 "
31,0 "	24,53 "	28,63 "
32,0 "	23,84 "	30,54 "
33,0 "	23,18 "	32,40 "
34,0 "	22,52 "	34,32 "

Diese in etwa 5 Minuten ausführbare Bestimmung giebt, wenn der Kaïnit frei von Carnallit ist, für die Praxis genügend zuverlässige Zahlen, welche von der Bestimmung des Kaliumsulfates mittels Platinchlorid nicht über 0,3 p. c. abweichen. Auf diese Weise sind seit Einführung dieser Methode in $1^1/_2$ Jahren mehr als 10 000 Kaïnitproben analysirt worden. (Rep. anal. Chem. **1**. 53. 15. Febr. Stassfurt.)

E. Ludwig, Ueber den *Nachweis des Quecksilbers in thierischen Substanzen.* Vor einigen Jahren hat Vf. eine einfache Methode zum Nachweise des Quecksilbers im Harn und in anderen thierischen Substanzen beschrieben (Wien. med. Jahrb. 1877. 143), welche seither in seinem Laboratorium, sowie auch anderwärts häufig angewendet worden ist. Diese Methode hat im Verlaufe der Zeit manche Aenderung erfahren; er theilt dasjenige von Verbesserung und Vereinfachung, was sich bisher bewährt hat, im Folgenden mit.

Das Princip der ursprünglichen Methode ist bekanntlich folgendes: Der angesäuerte Harn oder die durch Behandlung von Organen mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium gewonnene Flüssigkeit wird mit sehr fein vertheiltem Zink (Zinkstaub) oder Kupfer versetzt und aus diesen Metallpulvern, welche das Quecksilber aus der Flüssigkeit aufnehmen, wird, nachdem dieselben mit Wasser gewaschen und bei ungefähr 60° C. gut getrocknet sind, das Quecksilber in einer passend geformten Glasröhre unter Anwendung eines Luftstromes abdestillirt. Das Quecksilber condensirt sich in dem capillaren Theile des Rohres und kann dort entweder als solches oder nach der Ueberführung in rothes Jodid erkannt werden. Um zu verhindern, dass theerartige Destillationsproducte (welche sich aus den mit dem Zinkstaub stets niederfallenden organischen Substanzen beim Erhitzen bilden) das condensirte Quecksilber verschmieren und dessen Erkennung erschweren oder wohl gar unmöglich machen, ist eine Schicht Kupferoxyd vorgelegt, durch welche die Verbrennung des Theers besorgt wird.

Dieser Methode haften zwei Mängel an, die sich bei der häufigen Anwendung immer mehr und mehr fühlbar machten und dadurch auch anregten, ihre Beseitigung anzustreben. Der eine Uebelstand ist verursacht durch die Wassertropfen, welche sich beim Abdestilliren des Quecksilbers aus dem Zinkstaube oder Kupferpulver in dem Capillarrohre condensiren. Wenn diese Wassertropfen so gross sind, dass sie das Lumen der Capillarröhre vollständig ausfüllen, dann werden sie durch den Luftstrom fortgeschoben, reissen die Quecksilberkügelchen mit und es kann leicht geschehen, dass die letzteren aus der Röhre herausgeschleudert werden und für den Nachweis verloren gehen. Der zweite Mangel besteht in der Complication, welche die Methode dadurch erfährt, dass man das Abdestilliren des Quecksilbers in einem sehr langsamen Luftstrome vornimmt, um die Quecksilberdämpfe in das Capillarrohr zu treiben. Zur Herstellung des Luftstromes bedarf man eines Gasometers oder eines Aspirators, welche beide den Apparat wesentlich compliciren und dessen Handhabung erschweren.

Es ist dem Vf. gelungen, die beiden Mängel dadurch zu beseitigen, dass er das Austreiben des Quecksilbers aus dem Zinkstaub in folgender Weise abänderte: Das Erhitzen des mit Quecksilber beladenen Zinkstaubes wird jetzt in einer an einem Ende geschlossenen, am anderen Ende in eine Capillare ausgezogenen offenen Röhre vorgenommen, die beim Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe müssen, bevor sie in das Capillarrohr gelangen, eine Schicht von gut getrocknetem Zinkstaub passiren, welcher das Wasser zersetzt, den Sauerstoff zur Bildung von Zinkoxyd zurückhält und den Wasserstoff entweichen lässt. Die Gasentwickelung in dem Rohre, bedingt durch die vorhandene Feuchtigkeit und die trockne Destillation der dem Zinkstaub anhängenden organischen Substanz ist, wie Vf. sich überzeugt hat, genügend, um den grössten Theil der Quecksilberspuren, um die es sich in der Regel handelt, in Dampfform in das Capillarrohr zu drängen, und dadurch werden Gasometer und Aspirator überflüssig.

Die Ausführung der modicirten Methode geschieht in folgender Weise: Eine innen gereinigte, schwer schmelzbare Glasröhre von 8—10 mm innerem Durchmesser wird an

einem Ende zugeschmolzen; nach dem Erkalten füllt man in dieselbe den auf Quecksilber zu prüfenden Zinkstaub* ein, schiebt darauf in die Röhre einen nicht zu festen Pfropfen aus Asbest so weit, dass zwischen Zinkstaub und Asbest ein kleiner freier Zwischenraum bleibt (damit beim Horizontallegen der Röhre über dem Zinkstaub ein freier Canal zum Entweichen der Gase sich bilden kann), füllt dann grobkörniges Kupferoxyd nach, schliesst dicht an dieses wieder einen Asbestpfropfen an, auf welchen dann noch eine Schicht von trockenem Zinkstaub und in ganz geringer Entfernung von diesem ein Asbestpfropfen folgen. Ist die Röhre in dieser Weise gefüllt, so wird sie wenige Centimeter neben dem letzten Asbestpfropfen zu einer Capillare von 1—1,5 mm innerem Durchmesser ausgezogen, an deren Ende man vor der Lampe einen Wulst formt zum Anbringen einer Kautschukröhre. Der vor der Capillare befindliche Zinkstaub hat den Zweck, das aus dem entgegengesetzten Theile der Röhre beim Erhitzen kommende Wasser zu zerlegen, also zu verhindern, dass in der Capillare sich Wassertropfen condensiren; dieser Zinkstaub muss vollkommen wasserfrei sein, deshalb wird er vor dem Gebrauche in einem bedeckten Porcellantiegel ziemlich stark erhitzt; dabei muss man jedoch Acht haben, dass die Hitze nicht zu hoch steigt, weil sonst der Zinkstaub schmelzen und dadurch seine lockere Beschaffenheit verlieren würde. Man kann auf einmal eine grössere Menge von Zinkstaub durch Erhitzen entwässern und denselben in einem gut verschliessbaren Glase für mehrere Versuche aufbewahren. (Med. Jahrb. 1880. Sep.-Abdr. vom Vf. mitgetheilt.)

Gerhard Larsen, *Trennung von Kupfer und Zink durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff.* Im Anschlusse an die frühere Notiz des Vf's. (**78.** 618) ist zu bemerken, dass die Scheidung des Zinks von Kupfer mit der grössten Leichtigkeit geschehen kann; schon während der Operation ergiebt sich der Beweis für das völlige Freisein des Schwefelkupfers von Zink. Man verfahre nämlich gleichzeitig mit zwei Proben unter Anwendung derselben Wärme, gleich guter Trichter, derselben Consistenz der Niederschläge etc., wasche den ersten Niederschlag nur mit gewöhnlichem Schwefelwasserstoffwasser, den anderen mit Schwefelwasserstoff haltiger Salzsäure von 1,05 spec. Gew. vollständig aus, und man bemerkt sogleich, wie bei der ersten Probe die Tropfen nach dem Beginne des Auswaschens allmälig langsamer tröpfeln, während der andere Trichter mit genau derselben Schnelligkeit filtrirt. Der Grund wird in Folgendem zu suchen sein.

Des Vf's. Beobachtung ergiebt, dass in einer stark salzsauren Flüssigkeit Zink niemals mit Kupfer durch Schwefelwasserstoff niedergerissen wird, wie man gewöhnlich behauptet. Die Schwierigkeit, ein an Zink freies Schwefelkupfer zu erhalten, ist daher nicht in dieser Voraussetzung begründet. Dagegen stelle man sich vor, dass eben die beiden Niederschläge auf die Filter gebracht werden. Sowohl Filter, wie Niederschläge sind noch von der Zink haltigen Flüssigkeit durchtränkt, und die Salzsäure, deren Zweck war, der Ausscheidung des Schwefelzinks vorzubeugen, ist eben meistens hindurchgegangen. Nichts ist daher natürlicher, als dass jetzt beim Uebergiessen mit gewöhnlichem Schwefelwasserstoffwasser Schwefelzink auf dem Filter selbst gefällt wird, wodurch sogleich die Poren des Filters verstopft werden. Durch Auswaschen mit warmer Schwefelwasserstoff haltiger Salzsäure kann dagegen der Schwefelwasserstoff keine Gelegenheit finden, das Zink auszuscheiden. Es versteht sich von selbst, dass das Filter nachher vollständig von der Salzsäure befreit werden muss, um nicht nach dem Trocknen zu zerbrechen. In Bezug auf die weitere Behandlung kann Vf. erwähnen, dass die Methode, mit reinem Schwefel m Wasserstoffstrome zu glühen, die genauesten Resultate gegeben hat. (Pol. Journ. **239.** 239—40. Anf. Febr. Christiania.)

E. Mylius, Ueber die *colorimetrische Bestimmung des Morphins im Opium mit Hülfe von Jodsäure.* (Pharm. Centralh. **22.** 97—100 und 105—108. 3. u. 10. März.)

E. Salkowski, Ueber die quantitative *Bestimmung der Chloride im Harn.* Seit einiger Zeit bedient sich Vf. hierzu der Volhard'schen Methode der Silber-, resp. Chlorbestimmung mittels Rhodanammonium direct im Harn. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaassen: 10 ccm Harn werden in ein Messkölbchen von 100 ccm gebracht, auf ungefähr 60 ccm verdünnt, dann mit etwa 2 ccm reiner Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) angesäuert und nunmehr mit 15 ccm der gewöhnlich zur Bestimmung der Chloride im Harn benutzten Silberlösung (1 ccm = 0,01 NaCl) versetzt. Man schüttelt nunmehr unter Verschluss des Kölbchens kräftig durch, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. Die

---

* Vf. hat früher für 500 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit 5 g Zinkstaub zur Abscheidung des darin enthaltenen Quecksilbers angewendet; es hat sich nun durch zahlreiche Versuche ergeben, dass man die Menge des Zinkstaubes beträchtlich verringern kann, ohne die Sicherheit der Methode im mindesten zu beeinträchtigen, und so wendet er denn jetzt für $^1/_2$ l Harn nur 3 g Zinkstaub an: begreiflicher Weise wird dadurch die ganze Operation wesentlich compendiöser.

Filtration erfordert bei gutem Papiere nur wenige Minuten, das Filtrat ist absolut klar. 80 ccm desselben werden abgemessen, in ein etwa 250 ccm fassendes Kölbchen gegossen, mit 5 ccm einer kalt gesättigten Lösung von (Chloride freiem!) schwefelsauren Eisenoxydammoniak versetzt und nun der Silbergehalt durch Titriren mit Rhodanammoniumlösung bestimmt. Den Endpunkt der Reaction bezeichnet die beim Umschütteln nicht wieder verschwindende röthliche Färbung durch Eisenrhodamid. Er ist, wie bekannt, äusserst scharf. Die Rhodanammoniumlösung wird auf die Silberlösung titrirt. Es ist zweckmässig, jedoch nicht unbedingt erforderlich, der Rhodanammoniumlösung eine solche Concentration zu geben, dass sie zu der Silberlösung in einem einfachen Verhältnisse steht; beispielsweise so, dass 25 ccm 10 ccm der Silberlösung entsprechen *. Auch wenn man nur wenige Gefässe zur Verfügung hat, kann man mit Leichtigkeit vier Bestimmungen in einer Stunde ausführen.

Die Berechnung ist einfach. Folgendes Beispiel diene zur Erläuterung: 100 ccm Harn in der angegebenen Weise behandelt (entsprechend 10 ccm Harn). Endreaction bei 6,8 ccm der Rhodanlösung, also für 100 ccm der Flüssigkeit $\frac{6,8 \times 10}{8} = 8,5$ ccm. 15 ccm der Silberlösung erfordern 37,5 ccm, es sind also weniger erfordert 29 ccm Rhodanlösung = 11,6 ccm Silberlösung (25 : 10 = 29 : x); also der Gehalt an Chlornatrium 0,116 = 1,16 p. c. Doppelbestimmungen bei demselben Harn zeigen eine fast absolute Uebereinstimmung.

Zur Motivirung des Verfahrens bemerkt Verf. noch Folgendes: Die directe Bestimmung der Chloride im Harn durch Titriren mit Silberlösung bei neutraler Reaction unter Anwendung von neutralem chromsauren Kali als Indicator ist, wie wohl allgemein zugegeben wird, recht ungenau. Dieser Vorwurf trifft das neuerdings von Habel und Fernholz (Pflüger's Arch. **23**. 83) angegebene Verfahren allerdings nicht, dasselbe ist aber sehr umständlich, da der minimale Ueberschuss von Silber durch wiederholtes Probiren festgestellt werden muss. Es bleibt somit allein die gewichtsanalytische Methode übrig. Nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter lassen sich freilich die Chloride im Harn auch durch Titriren genau bestimmen, allein dieses Verfahren ist nicht mehr ohne Weiteres mit der directen Bestimmung der Chloride ohne Veraschen zu identificiren, seitdem Steinauer (Arch. f. Anat. u. Physiol., Phys. Abth. 176) nachgewiesen hat, dass der Harn chlorhaltige organische Substanzen enthält; es ist ausserdem weit umständlicher. (Med. Centralbl. **19**. 177—78. 5. März. Berlin.)

* Zur Herstellung der Lösung löst man etwa 6 g käufliches Rhodanammonium in 1100 ccm Wasser, ermittelt, wie viel Cubikcentimeter dieser Lösung zur Ausfällung von 10 ccm Silberlösung erforderlich sind und setzt zu 1 l der Lösung die erforderliche Quantität Wasser hinzu.

Kleine Mittheilungen.

Herstellung von Schmirgel aus Bauxit, von Dürrschmidt. (D. P. 10582 vom 1. Oct. 1879.) Die chemische Zusammensetzung verschiedener Bauxite und des Gibbits nähert sich, wie folgende Analysen zeigen, der des natürlichen Schmirgels, sobald das Wasser ausgetrieben ist:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Wasser u. Kohlensäure	15,5	19,0	21,6	13,8	12,7	34,7	25,74
Kieselsäure	12,5	12,0	11,6	4,5	1,7	—	6,29
Thonerde	70,0	65,0	60,2	76,3	66,2	64,8	64,24
Eisenoxyd	1,5	1,5	4,8	5,4	19,4	—	2,40
Kalk	0,5	2,5	1,5	—	—	—	0,85
Magnesia	—	—	—	—	—	—	0,38

Nach dem Verf. geben nur die Bauxite III und IV mit 2 bis 10 p. c. Eisenoxyd beim Glühen einen guten künstlichen Schmirgel, V giebt einen schlechten Schmirgel, während die

Bauxite I und II hierzu untauglich sind. Nach der Analyse des Gibbits (VI) von Torrey u. des Wocheinits (VII) von Dill können auch diese Mineralien durch heftiges Glühen in Schachtöfen, Flammöfen oder in Retorten in Schmirgel übergeführt werden. (Polyt. Journ. **238.** 503 bis 504. Ende Dec. 1880.)

Hart gewordene Kautschukstöpfsel wieder brauchbar zu machen, von Schneider. Die Stopfen werden mit einer 5 p. c. haltigen Natronlauge, die öfter durch frische ersetzt wird, ungefähr 10 Tage bei 40—50° C. digerirt, nach dieser Zeit mit Wasser abgewaschen und die nun ganz weich gewordene Aussenschicht mit einem stumpfen Messer abgeschabt, bis sich nichts mehr abschaben lässt (die Schicht kann bis 2 mm dick sein). Darauf werden die nun ganz weich und elastisch gewordenen Stopfen mit warmem Wasser gewaschen, um das Aetznatron zu entfernen. Sie sind dann gleich neuen wieder zum Gebrauche tauglich. Höchstens kann man noch von den beiden Endflächen mit einem mit Seifenspiritus benetzten Messer eine dünne Scheibe abschneiden. (Rep. anal. Chem. **1.** 54. 15. Febr. Dresden.)

Neues Bleichverfahren für Wolle, von M. Allion. (Patent). — Es ersetzt den Schwefel, welcher die Wolle hart und übelriechend macht, durch Magnesiumdisulfit. Das Verfahren ist nicht ganz neu, denn die unter dem Namen *„Bleaching liquor"* bekannte Bleichflüssigkeit ist eine Lösung jenes Disulfits. Der Patentanspruch ist deshalb durch eine allerdings wesentliche Verbesserung in der Anwendung des Verfahrens begründet. Bisher trat nur die Hälfte der von dem Präparat zu gewinnenden schwefligen Säure in Wirksamkeit, weil sich das neutrale Magnesiumsulfit schwer von selbst zersetzt. M. Allion hilft diesen Uebelstand ab, indem er der Lösung eine genau im Verhältniss der Aequivalente berechnete Menge Aluminiumsulfat zusetzt. Diese Substanz wirkt gleich einer schwachen Säure, zersetzt das Disulfit mit Leichtigkeit, setzt die schweflige Säure allmälig in Freiheit und ergiebt ein Magnesiumsulfat und einen Niederschlag von Thonerde. Auf diese Weise wird alle schweflige Säure entbunden und für den Bleichzweck verwerthet. Das Verhältniss von Disulfit zum Aluminium-Sulfat ist etwa wie 3 : 1 zu wählen. In das so beschaffene Bad wird die zu bleichende Wolle oder Waare getaucht. Die Dauer der Einwirkung ist etwa $^1/_2$ Stunde. Dasselbe Verfahren ist anwendbar, um manche farbige Stückwaare zu bleichen oder klarer in Farbe herzustellen, deren Grund durch die vorangehende Behandlung beschmutzt worden ist. In diesem Falle muss die Lösung schwächer und die Zeit der Einwirkung nur 10—20 Minuten sein. (Moniteur des fils et tissus; Ind. Bl. **18.** 69. Ende Febr.)

Glänzendmachen der Toiletteseifen, nach Dupuis. Die Seifen sollen vor oder nach dem Trocknen einem Dampfstrome ausgesetzt werden. Der Dampf kann mit irgend einem Wohlgeruche parfümirt werden, indem man ihn, bevor er zu den Seifen gelangt, durch ein mit wohlriechenden Stoffen imprägnirtes Tuch strömen lässt. Die Einwirkung des Dampfes verursacht sogleich eine Veränderung der Oberfläche der Seifenstücke oder Seifenstangen und bildet je nach den angewandten Fetten entweder eine Ueberpalmitinat- oder Ueberstearin-Palmitinat-Natron-Verbindung? Wird dieses Salz gleichmässig mit einem feuchten Leinentuche auf der Seife vertheilt, so verschliesst es alle Poren und Unebenheiten und bildet getrocknet einen äusserst glänzenden Ueberzug, der selbst unter der Formpresse nicht leidet. Kein anderes Polirverfahren soll einen so schönen gleichmässigen und glänzenden Ueberzug geben als das mittels Dampf. Weitere Vorzüge dieses Verfahrens sind: Ersparniss von Zeit und Handarbeit und Wegfall jeden Verlustes. Besonders gut sollen sich die so präparirten Seifen auf feuchtem Lager, auf Seereisen und in den Schaufenstern, wo sie den Sonnenstrahlen beständig ausgesetzt sind, halten. (Ind. Bl. **18.** 61. Ende Febr.)

Zur Selbstentzündung der Steinkohle, von H. Haedicke. E. Richters folgerte aus seinen Versuchen, dass, wenn die Feuchtigkeit sich als wirksam zur Verwitterung der Steinkohlen zeigt, dies nur in der Unterstützung liegen kann, welche dieselbe dem Einflusse des Schwefelkieses zuwendet, während die zerstörende Wirkung des Sauerstoffes erst bei höherer Temperatur sich geltend macht und ausserdem durch die Feuchtigkeit beeinträchtigt wird. Der Einfluss, welchen der Schwefelkies auf die Verwitterung der Kohle haben könne, sei nun folgender: er oxydirt sich unter Mitwirkung der Feuchtigkeit und geht in das schwefelsaure Oxydulsalz über, durch Bildung dieses Salzes werden die Kohlen gesprengt und erhalten so eine grössere Angriffsfläche; das Oxydul geht in das Oxydsalz über, dieses giebt Sauerstoff an die Kohle ab und dient so als Vermittler zur Sauerstoffanhäufung. Diese Schlüsse führen Richters zur Beleuchtung der Gründe der Selbstentzündung, welche meistens der Wirkung des Schwefelkieses, zuweilen auch einem ähnlichen Process, zugeschrieben wird. Der Schwefelkies könne aber durch seine Oxydation nicht die Entzündung der Kohle hervorbringen, da die dabei entwickelte Wärme nicht dazu hinreiche (bei 1 p. c. Schwefelkies 72° Temperaturerhöhung).

Der Vf. hat nun eine Reihe von Versuchen angestellt, welche den Nachweis führen dürften, dass der Schwefelkies die Eigenschaft hat, sich im reinen Sauerstoffstrome bei einer Temperatur

von etwa 200° zu entzünden. Diese Versuche wurden erst mit grob zerkleinerter Holzkohle angestellt, welche in verschiedener Weise mit Schwefeleisen imprägnirt worden war, und ergaben bei derselben eine Entzündungstemperatur von 260 bis 300°. Sie versagten bei Verwendung atmosphärischer Luft sowie bei Anwendung von mit Wasserdampf untermischtem Sauerstoff. Bei Verwendung reinen Schwefeleisens genügte eine Temperatur von 200°, um eine lebhafte, funkensprühende Verbrennung zu erzeugen. Hiernach spielt der Schwefelkies in der Kohle etwa die Rolle, welche dem Schwefel am Streichhölzchen zuertheilt ist. Er begnügt sich mit einer geringeren Entzündungstemperatur, fordert dafür aber die Anhäufung von Sauerstoff. Diese Bedingung nun erfüllt die Kohle, wiederum vielleicht — nach Richters — unterstützt vom Schwefelkies, indem das bei der Umwandlung desselben sich bildende Oxydsalz als Vermittler für die Anhäufung dient, wenn man nicht annehmen will, dass die anziehende Kraft der Kohlenflächen an dem freien Sauerstoff genügend Nahrung finde. Diese Anhäufung des Sauerstoffes liefert aber gleichzeitig in Verbindung mit dem Umwandlungsprocess des Schwefelkieses die Wärme, welche nothwendig ist, um die Entzündungstemperatur des letzteren hervorzubringen. Es ist sogar möglich, dass dieselbe noch weiter herabgezogen werden kann, wenn man dem Process die bei den genannten Versuchen nicht gewährte Zeit zur Verfügung stellt. Hiermit stimmt auch die Erscheinung überein, dass namentlich milde (blätterige) Kohle mit zum Theil geringem Schwefelkiesgehalte mehr zur Selbstentzündung geneigt ist als andere, da die durch die Flächenanziehung bewirkte Sauerstoffanhäufung immerhin als die erste Vorbedingung anzusehen sein und die Entzündung eines kleinen Stückes Schwefelkies genügen dürfte, um den Vorgang einzuleiten.

Eigenthümlich scheint hier die Rolle zu sein, welche die Feuchtigkeit spielt. Während diese einerseits wohl ziemlich sicher der Erwärmung Vorschub leistet, durch Umwandlung des Schwefelkieses in das schwefelsaure Salz, bildet sie nach den Versuchen des Vf's. ein Hemmniss für die Entzündung selbst, indem sie die dazu nothwendige Temperatur steigert. Hiernach dürfte ein leiser Wechsel der Luft der Entzündung förderlich sein, indem er die Feuchtigkeit zeitweise entfernt, vielleicht dann, nachdem diese ihre Dienste geleistet. Auch dies würde mit der Erfahrung stimmen, da sowohl in den Kohlenhalden die Erscheinung am ersten in der Nähe der Luftkanäle beobachtet wird, als auch positiv feststeht, dass bei den Kohlenschiffen die Lüftung sich nur als nachtheilig und geradezu gefährlich erwiesen hat.

Wie wichtig die Untersuchung der in Rede stehenden Erscheinung ist, geht daraus hervor (vgl. Beiblatt Nr. 25 zum Marine-Verordnungsblatt 1879), dass z. B. im Jahre 1874 unter 31 116 Schiffen 70 Unglücksfälle durch Selbstentzündung entstanden sind, und ist es auch namentlich der eben angezogene Artikel, welcher den Vf. veranlasste, die Versuche anzustellen. Selbstredend sollen diese nur als Vorläufer für solche von berufeneren Händen angesehen werden.

Als Mittel gegen die Selbstentzündung dürfte, falls obige Anschauung sich als zutreffend erweist, zunächst die Vermeidung jeglicher Lüftung anzunehmen sein, wenn diese nicht gleich so stark durchgeführt werden kann, dass sie kühlend wirkt. Genaue Temperaturbeobachtungen bleiben erwünscht. Da ferner die Feuchtigkeit der Entzündung sowohl, als auch der Sauerstoffanhäufung gegenüber hinderlich erscheint, so dürfte für den Fall einer bedenklichen Temperaturerhöhung die Einführung eines Dampfstrahles dienlich sein.

Im Uebrigen mag noch auf die Gefährlichkeit hingewiesen werden, welche die Ansammlung geölter Putzbaumwolle, welche sich häufig genug in den Kohlenbunkern der Dampfer und in den Laderäumen der Kohlenfahrzeuge vorfindet, mit sich bringt. Dieselbe ist als unter Umständen pyrophor nachgewiesen worden und dürfte im Stande sein, den Schwefelkies zur Entzündung zu bringen, oder mindestens in der Entzündung zu unterstützen, sicher, wie dieser, in ihrer selbsterwärmenden Wirkung durch die Sauerstoff anhäufende Eigenschaft der Kohle unterstützt. (Verh. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfleisses 1880, 471; Pol. J. **239.** 148—150. Ende Jan.)

Amalgamation des Goldes, eingesprengt in Sulfureten. In Philadelphia hat sich nachfolgendes Aufbereitungsverfahren sehr gut bewährt. Die Erze werden zuerst in Backenquetschen und dann in anderen Maschinen derart zerkleinert, dass das Mehl durch ein Sieb von 3600 Maschen pro Quadratzoll durchfällt. Dieses aufgeschlossene schwefelreiche Erz gelangt in Cylinder aus feuertestem Thon, deren sich vier in einem Ofen befinden, wovon der oberste die geringste, der untere die höchste Temperatur hat; in erstere wird das Erzmehl eingetragen, darin mittels eines Kammes, der maschinell angetrieben wird, langsam weiter bewegt, bis es in den zweiten Cylinder etc. fällt. Die 4 Cylinder sind circa in 4 Stunden passirt, das Erz ist schliesslich ausgiebig geröstet. Die Erze werden abgekühlt und gelangen in einen automatischen Amalgamator, in welchem sie mit heissen Quecksilberdämpfen behandelt werden. Die letzteren durchdringen die Erzpartikelchen, werden schliesslich condensirt und amalgamiren das Gold und Silber. Durch diesen Vorgang sollen die nicht unwesentlichen Verluste vermieden werden, welche theils durch Todtpochen, insbesondere aber auch dadurch entstehen, dass das Gold partienweise so fein in den Kiesen vertheilt ist, dass es auf die Dichte derselben keinen wesentlichen Einfluss hat, so dass diese Theilchen über das Quecksilber eines gewöhnlichen Amalgamators (Quickmühle) hinweggleiten. — Die ganz abgekühlte und mit Quecksilber durchdrungene Masse fällt in Gefässe mit

Wasser, welches lebhaft bewegt wird, so dass sich das Quecksilber mit dem Amalgam absetzen kann. In Retorten wird das Quecksilber von den Edelmetallen abdestillirt. (Min. Journ. 715; Oesterr. Ztschr. **28.** 651. 25. Dec. 1880.)

Verfahren und Apparat zum Schmelzen von Bernstein, von Ernst Schrader und Otto Dumcke. Das Rohmaterial wird entweder direct verwandt oder mit 5 bis 10 Procent seines Gewichtes an französischem Terpentincolophonium gattirt. Die Höhe dieses Zuschlages in den angegebenen Grenzen richtet sich nach der Färbung des zu verschmelzenden Bernsteins, wobei auf die dunkelste Sorte der höchste Satz von 10 Procent Terpentincolophonium in Anwendung kommt. Sobald späterhin der Schmelzprocess zu Ende geführt ist, wird das entstandene Product gemahlen und durch Auskochen mit Alkohol von dem angewandten Terpentincolophonium befreit, um alsdann als Harz zur Verfertigung hellfarbiger, fetter und flüchtiger Bernsteinlacke Verwendung zu finden. Zweckmässig kann das Verfahren derart geleitet werden, dass man eine concentrirte Lösung von Terpentincolophonium in Terpentinöl zum Bernstein zugiebt und zugleich für das geeignete Umrühren Sorge trägt, so dass jedes einzelne Stück nach dem Verdampfen des Terpentinöls mit einer dünnen Schicht Terpentincolophonium umkleidet erscheint. Die Anwendung dieses Gattirens erfolgt in dem Sinne, dass einmal das Terpentincolophonium den Schmelzvorgang einleitet und gewissermassen als Flussmittel dient, ferner aber auch durch seine Anwesenheit die Temperatur der ganzen Schmelze längere Zeit constant gehalten wird, bevor die Zersetzungstemperatur des Bernsteins erreicht wird. Der in angegebener Weise gattirte oder reiner ungemischter Bernstein wird in einem Kessel geschmolzen, während ein dauerndes, langsames Rühren der Masse stattfindet. Das Princip des Apparates ist, den Bernstein mittels überhitzten Dampfes zu schmelzen und gleichzeitig durch den Druck desselben Dampfes die geschmolzenen, an der tiefsten Stelle des Apparates sich sammelnden Antheile abzutreiben, wodurch das Dunkelwerden des Bernsteincolophoniums vermieden wird, während durch das vorhergehende Gattiren des Bernsteins mit Terpentincolophonium ein leichteres Schmelzen eingeleitet wird. (Polyt. Notizbl. **36.** 39—40. Anf. Februar).

Ueber afrikanische Oelsaamen, von J. Moeller. *Monodora grandiflora* vulgo *Poussa* besitzt einen cylindrischen, etwa 2 cm langen, 9 mm breiten Samen von sammetartig glänzender hellbrauner Farbe. Sein farbloser Kern enthält hauptsächlich Eiweisskörper und in eigenen Zellen aromatisches Oel, welches angeblich dem der echten Muskatnuss gleichgeschätzt wird.

Bassia oleifera DC. ist wahrscheinlich die Stammpflanze der unter den Namen *Djave* und *Nungu* vorkommenden Samen und ihrer Fettte, welche letztere am Gabon zur Nahrung und als Einreibungen bei Rheumatismen verwendet werden. Die Samen sind pflaumenförmig, glatt, glänzend hellbraun, mit Ausnahme einer grossen elliptischen, höckerigen rothbraunen Narbe. Die Samenschale ist sehr hart, 2,5 mm dick, doch wiegt der Kern immerhin noch 5 g im Mittel.

Bassia butyracea Rxb. Die Samen sind rundlich, ähnlich den Samen der Rosskastanie, kleiner als die der vorigen Art, doch ist die Schale nur 0,6 mm dick und der Kern wiegt fast 4 g. Man findet sie häufig verwechselt mit den Samen der aus Ostindien stammenden *Bassia latifolia Rxb.*, welche lang gestreckt (3 cm) sind, einen langen schmalen Nabel und papierdünne Samenschale besitzen. Das Gewebe des Kernes ist bei allen Bassiaarten sehr dünnwandig und enthält im Wesentlichen Fett in scholligen Massen, krystallisirte Fettsäuren, Aleuron etc., im einzelnen zeigen sich doch manche Abweichungen. Die *Mahwe* oder *Madhucabutter* wird von *B. latifolia* abgeleitet, welche wenig ergiebig ist, das *Illipeoel* von *B. longifolia L.* Von B. butyracea, den verhältnissmässig ausgiebigsten Samen, stammt die *Shea-Karity-* oder *Galambutter*. Die Nungu- und Djave-Samen zeichnen sich aus durch die Farblosigkeit des ölhaltigen Gewebes, durch sehr geringen Eiweissgehalt und durch ihre absolute Grösse. Sheabutter wird auch von *Bassia Parkii G. Don.* abgeleitet.

Coula edulis H. Baill. Kugelige, einer kleinen Wallnuss ähnliche Samen mit 3 mm dicker, sehr harter Schale, nicht zu verwechseln mit der *Cola-* oder *Gurunuss*. Der mandelartige Kern enthält in äusserst zartwandigen Zellen hauptsächlich Stärke, wenig Fett (der französische Ausstellungskatalog giebt 32,88 p. c. an) und keine Proteïnsubstanzen.

Pentacletha macrophylla Bth. vulgo *Owala*. Grosse (7 cm lang, 4,5 cm breit), flache (1 cm dick) Samen annähernd von Gestalt und Farbe der Teichmuscheln. Die Samenschale ist nur 0,5 mm dick; die Cotyledonen wiegen 10—19 g, sind dunkelbraun und führen neben Fett (angeblich 48,92 p. c.) Farbstoffe, Eiweiss und Gerbsäure in erheblichen Mengen.

Dryobalanops sp. vulgo *Ochoco*. Kuchenförmige, zimmetbraune, im Durchschnitte 6 g schwere Samen, aus einem eiweisslosen, grosslappigen Embryo und einem die Falten desselben ausfüllenden schwammigen Gewebe bestehend. Die Cotyledonen haben die Consistenz von Stearin und enthalten ungeheuer viel Fett in amorphem und krystallisirtem Zustande neben Körnern und Krystalloïden von Eiweiss.

Chrysobalanus Icaco L. vulgo *Ouaraye* oder *N'Pendo*. Kleine birnförmige Steinbeeren mit aus dem eingetrockneten Fruchtfleische stark hervortretenden Nerven. Die 3—4 mm dicken, röthlich-

braunen Cotyledonen sind gekrümmt und schliessen eine Höhle ein. Ihr Gewebe ist erfüllt von einer farblosen Masse (mit eigenthümlichen mikrochemischen Reactionen), in der Fettkügelchen und Proteïnsubstanzen eingeschlossen sind. Das Oel soll zur Bereitung von Salben besonders tauglich sein und auch Anwendung gegen Dysenterie finden.

Irvingia Barteri Hook. Breit elliptische, mit einem dichten Filz blonder grober Haare bedeckte Samen von der Grösse eines Taubeneies. Die ungemein harte, 3 mm dicke Samenschale besteht aus einem Geflechte sklerotischer Fasern, deren Bündel aus dem festen Gefüge heraustreten und Excrescenzen in Form von Haaren in das Fruchtfleisch treten lassen — ein anatomisch sehr interessanter Befund. Die Cotyledonen sind weiss, grossen Mandeln sehr ähnlich. Sie enthalten neben Eiweiss reichlich Fett, das von den Eingeborenen als *Iba* oder *Dika*, von den Europäern *Gabon-Chocolade* genannt und in grossen Mengen consumirt wird. In den Samen fand Cloez 59,55 p. c. Fett; die von Oudemans untersuchten Dikabrode enthielten 79—80 p. c. eines bei 30° schmelzenden, der Cacaobutter ähnlichen Fettes; eine Analyse im französischen Ausstellungskataloge giebt 65,5 p. c. Fett neben 10,0 p. c. Stärke an. Die beiden letzteren Analysen hatten ohne Zweifel Dikapräparate verschiedener Zusammensetzung zur Grundlage, wie der verschiedene Fettgehalt, der Schmelzpunkt (40° im Kataloge), die Anwesenheit der Stärke u. a. zeigen. (Pharm. Centralh. **22.** 90—92. 24. Febr.)

Ein neues Reagens auf Glycerin, von C. Barbsche. Es ist bekanntlich bisher immer sehr umständlich gewesen, das Glycerin mit Sicherheit nachzuweisen, denn bei Gegenwart von Zuckerarten und verschiedenen anderen organischen Körpern war die Arbeit gewöhnlich sehr schwierig und zeitraubend. Nun geben zwei Tropfen Carbolsäure selbst in 4000—5000facher Verdünnung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung noch eine deutlich blaue Reaction, welche aber durch Zusatz von 6—8 Tropfen Glycerin wieder verschwindet, oder wenn das Glycerin in der Flüssigkeit schon vorhanden war, resp. gar nicht erscheint. Diese Reaction ist nicht nur sehr empfindlich und sicher, sondern ihrer Einfachheit wegen den bisher vorgeschlagenen vorzuziehen. Sie zeigt selbst in Wein, Bier und anderen nicht gerade dunklen Flüssigkeiten noch 1 p. c. Glycerin an, und kann auch für quantitative Bestimmung zum Titriren verwendet werden. Bei grösserer Verdünnung und grösseren Mengen Zuckers oder Extractivstoffen, oder überhaupt dunkel gefärbten Flüssigkeiten, muss allerdings erst vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft werden, dann der Rückstand mit ätherhaltigem Alkohol extrahirt, eingedampft und mit Wasser wieder aufgenommen werden, bevor man darauf zu prüfen im Stande ist. Alkalische Flüssigkeiten werden zuerst schwach sauer gemacht. (Deutsch-Amerikan. Apothekerztg. 1881. 6; Pol. Notizbl. **36.** 77. Anf. Febr.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 14. Chemisches Central-Blatt. 6. April 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

L. J. Bodaszewsky, *Rauch und Dampf unter dem Mikroskope.* Bringt man unter das auf 100 fache Vergrösserung eingestellte Mikroskop den in einem Präparationsgläschen für Flüssigkeiten zu den mikroskopischen Untersuchungen aufgefangenen Rauch von brennendem Papier, Holz, einer Cigarre oder dergl. und beleuchtet ihn von oben mittels durch eine Linse concentrirten Sonnen- oder elektrischen Lichtes, so bemerkt man kleine Rauchpartikelchen in rascher, anscheinend oscillirender Bewegung. Diese Partikelchen stossen an einander und an die Glaswände, prallen ab, setzen sich an das Glas fest und verschwinden nach einiger Zeit, einen schwachen Fleck am Glase zurücklassend; sie sind von sphärischer Gestalt, beim auffallenden Lichte hellgrau am schwach dunklen Grunde und erscheinen infolge der Irradiation viel grösser als bei der Beleuchtung durch einen Spiegel von unten, also im durchgelassenen Lichte, wo sie als äusserst kleine, kaum wahrzunehmende schwarze Punkte erscheinen. Näherungsweise beträgt der Durchmesser dieser Partikelchen 0,0002 bis 0,0003 mm.

Bringt man auf das Gläschen einen Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure und nähert demselben einen in Ammoniak getauchten Glasstab, so entsteht ein weisser Qualm des betreffenden Salzes, der durch ein Glasplättchen zugedeckt unter dem Mikroskop eine ähnliche Erscheinung liefert. Auf diese Weise hat Verf. den Rauch vieler Körper untersucht und eine ähnliche Bewegung der Partikelchen wahrgenommen. Dämpfe der Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Schwefeldampf u. dergl., erzeugt unter dem Mikroskope durch einen galvanisch flüchtigen Platindraht, bestehen auch aus solchen sichtbaren beweglichen Partikelchen; beim Wasserdampfe sind dieselben nicht wahrzunehmen, und man sieht nur einen schwachen beweglichen Schimmer. Beim Anblicke dieser selbstständigen Bewegung der Dampf- und Rauchpartikelchen kann man nicht umhin, in derselben ein angenähertes Bild der hypothetischen Bewegung der Gasmoleküle nach der kinetischen Gastheorie wahrzunehmen. (Pol. J. **239**. 325. Ende Febr. [Jan.] Lemberg.)

S. Kovalevsky, *Elektrolyse von Zinksulfat.* Eine bestimmte Menge wässeriger Lösung von Zinksulfat wurde in ein Glas mit porösem Boden gebracht, das Glas in einer Wanne mit Kupfervitriollösung aufgehängt. Als Anode diente eine Kupferplatte, eingesenkt in die Kupferlösung, als Kathode eine in die Zinklösung getauchte Platinplatte. Nach erfolgter Stromwirkung zeigte sich das Volum der Lösung im Glase etwas vermehrt. Die Analyse dieser Lösung ergab, dass das an der Kathode ausgeschiedene Zink — mit Kupferbeimischung — ausschliesslich aus der die Kathode umgebenden Lösung stammte. Die dem ausgeschiedenen Zink äquivalente Menge an Schwefelsäure war förmlich zum +Pol hinübergetragen. Vf. folgert daraus, dass bei der Elektrolyse von Salzlösungen die Zersetzung der Salze blos am —Pole erfolgt. Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 4. Jan. [5. Dec. 1880.])

3. Anorganische Chemie.

E. Fürst, Ueber die Einwirkung von *Unterchlorsäure auf übermangansaures Kalium.* Der Vf. zeigt, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$KMnO_4 + 3ClO_2 + H_2O = MnO_2 + KClO_3 + 2HClO_3$$

vor sich geht. (Lieb. Ann. **206.** 75—78. Graz.)

G. Schacherl, Ueber den *Siedepunkt der Unterchlorsäure.* Die Versuche ergaben, dass der Schmelzpunkt der Unterchlorsäure bei einem Drucke von 730,9 mm bei 9,9° C. liegt. v. Pebal hatte früher (**75.** 449) +9,5° für 740 mm Druck gefunden, um dadurch die unwahrscheinliche Angabe von Millon (+20° oder +32° je nach der Art der Darstellung) zu berichtigen. Der Siedepunkt ist constant; auch hat Vf. gezeigt, dass die Säure sich bei gewöhnlichem Luftdrucke destilliren lässt und zwar ohne zu explodiren. Die hierzu benutzte Unterchlorsäure war nach der von Calvert und Davies angegebenen Methode mit der Modification dargestellt worden, dass dem Gemenge von Oxalsäure und Kaliumchlorat verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 2 Vol. Wasser) zugesetzt wurde), wobei die Entwickelung des Gases regelmässiger vor sich geht. (Lieb. Ann. **206.** 68—75. 15. Jan. Graz.)

W. Williams, Ueber die *Einwirkung des Kupferzinkpaares auf Nitrate und die Bestimmung der salpetrigen Säure in Wasser.* Einige Stücke Zinkblech wurden in eine weithalsige Flasche gebracht und mit Kupferlösung übergossen. Sobald das Zink einen hinlänglich starken Kupferüberzug angenommen hatte, wurde die Lösung abgegossen, das Kupferzinkpaar mit destillirtem Wasser gewaschen und getrocknet, worauf man die Flasche mit dem zu untersuchenden Wasser füllte und bei einer Temperatur von 24° bis zur vollständigen Reduction der Nitrate stehen liess. Die klare Flüssigkeit wurde mit dem Nessler'schen Reagens titrirt. Für etwa 200 ccm Wasser, welches in 100 000 Theilen 5 Thle. Ammoniak enthält, ist ungefähr 1 qdm Zinkblech nöthig. Sättigt man das Wasser vorher mit Kohlensäure, oder setzt etwas reines Chlornatrium hinzu, so lässt sich die Reduction in wenigen Stunden vollenden. Die Nitrate werden jedenfalls zuerst in Nitrite, und diese dann in Ammoniak verwandelt. Wenn das Wasser keine Nitrite mehr enthält, ist die Reduction vollendet. Um hierüber zu entscheiden, benutzte der Vf. das Metaphenylendiamin, welches in saurer Lösung mit salpetriger Säure eine intensiv gelbe Färbung giebt. Ist das Wasser kalkhaltig, so giebt es mit dem Nessler'schen Reagens eine Trübung; in diesem Falle setzte der Vf. ein Krystallfragment von reiner Oxalsäure hinzu und titrirte nach dem Absetzen des Kalkoxalates. Es wurde auch der Einfluss der Temperatur und der verschiedener anderer Substanzen auf die Schnelligkeit der Redction versucht. Bei niederer Temperatur wird die Ammoniakbildung beträchtlich verzögert, ebenso durch die Gegenwart freier Alkalien; durch Kohlensäure, Chlornatrium etc. aber beschleunigt. Der Vf. giebt in seiner Arbeit Tabellen, welche zeigen, in welchem Verhältnisse salpetrige Säure und Ammoniak in den verschiedenen Stadien der Reaction vorhanden sind. (Chem. N. **43.** 69. 11. [3.] Febr. London, Chem. Soc.)

G. Wiruboff, Ueber *Kalium- und Ammoniumtetrachromat.* In einer vorläufigen Mittheilung hat Darmstaedter im Jahre 1871 zwei Salze von der Formel

$$CrO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{KO}{NO_2}\ CrO_3 \quad \text{und} \quad CrO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{KO}{NO_2}\ 2CrO_3$$

beschrieben. Dieselben werden folgendermaassen dargestellt: Kaliumdichromat wird in zwei Theilen conc. Salpetersäure gelöst, wobei sich sofort feine Krystallnadeln des ersten Salzes ausscheiden. Wenn diese in conc. Salpetersäure gelöst oder Kaliumdichromat mit einem grossen Ueberschusse von Säure behandelt wird, so entsteht das zweite Salz; beide entwickeln beim Erhitzen salpetrige Dämpfe. Die Analyse des ersten Salzes ergab 68,78—70,51 p. c. CrO_3 und die des zweiten 77,02—78,74 p. c. CrO_3. Die obigen Formeln verlangen 70,26, resp. 77,90. Hierbei fällt zuerst die verhältnissmässig grosse Differenz im Chromsäuregehalt auf, während dieselbe sich mit ausserordentlicher Genauigkeit bestimmen lässt. Ferner müsste bei der Entstehung der beiden Salze nach den Gleichungen

$$1.\ Cr_2O_7K_2 + 2NHO_3 = NKO_3 + Cr_2O_5KO,NO_2 + H_2O + O$$
$$2.\ 3Cr_2O_7K_2 + 6NHO_3 = 4NKO_3 + 2Cr_3O_8KO,NO_2 + 3H_2O + 2O$$

Sauerstoff frei werden. Nun aber findet bei der Reaction keine Gasentwickelung statt. In Wahrheit sind auch die Salze, wie der Vf. zeigt, keine Nitroverbindungen, sondern stellen beide denselben Körper dar, nämlich das Kaliumtetrachromat. Der Irrthum, welchen *Darmstaedter* begangen hat, ist auf zwei Ursachen zurückzuführen.

1. Die Bedingungen, unter denen er arbeitete, sind fehlerhaft. Löst man 1 Theil Dichromat in 2 Thln. conc. Salpetersäure, so scheidet sich zugleich mit den kleinen Krystallen des Tetrachromats eine grosse Menge von Kaliumnitrat aus, welches man leicht unter dem Mikroskop unterscheiden kann. Die Bestimmung des Chroms ist daher ungenau und giebt nothwendig zu niedrige Resultate. Wendet man eine grössere Menge Säure an, so scheidet sich das Kaliumnitrat in geringer Menge aus, aber wenn man nicht unter ganz besonderen, unten anzugebenden Bedingungen arbeitet, so bilden sich äusserst kleine Krystalle, welche sich sehr schwer von Salpetersäure reinigen lassen; ja letztere ist immer selbst in grösseren Krystallen eingeschlossen.

Die Zahl CrO_3 für das zweite Salz ist ganz richtig, aber DARMSTAEDTER hätte sich nicht darauf beschränken müssen, nur das Chrom zu bestimmen, denn dies allein ist nicht entscheidend, weil zwischen seinem Salze und dem Tetrachromat die Differenz der Chromsäure nur 1,77 p. c. beträgt, während seine beiden Analysen um 1,73 p. c. schwanken. Um sich von diesem Irrthume zu befreien, muss man ausser der Chromsäure auch noch das Kali bestimmen, dessen Menge in dem Nitrotrichromate 12,17 p. c., in dem Tetrachromat dagegen 18,98 p. c. beträgt.

Der wahre Vorgang bei der Bildung dieses Chromsäuresalzes ist folgender: Löst man Kalium- oder Ammoniumdichromat in käuflicher Salpetersäure vom spec. Gew. 1,41, so bildet sich immer Tetrachromat, und dieses Salz ist um so reiner, je grösser die Menge der angewendeten Säure ist, denn das Kalium- und Ammoniumnitrat sind in concentrirter Säure bei gewöhnlicher Temperatur leichter löslich, als das Tetrachromat. Richtet man die Concentration so ein, dass die Lösung bei der Abkühlung noch etwas übersättigt ist, so scheiden sich nach mehreren Tagen ziemlich grosse und gut ausgebildete Krystalle ab, deren Form bestimmt werden kann. Dieselben Krystalle werden erhalten, wenn man statt der Dichromate die Trichromate anwendet. Das DARMSTAEDTER'sche Salz würde auch in diesem Falle eine Sauerstoffentwickelung verlangen:

$$CrO_3O_{10}K_2 + 2HNO_3 = KNO_3 + Cr_3O_8KO,NO_2 + H_2O + O,$$

welche indess nicht eintritt. Man kann die Tetrachromate auch noch auf andere Weise darstellen. Dampft man mehrere Male hintereinander eine Lösung ein, welche Krystalle von Trichromat giebt, so kommt ein Augenblick, wo die Krystalle eine andere Form annehmen, indem jetzt das Tetrachromat entsteht. Man weiss, dass schwache Salpetersäure sich beim Erhitzen bis auf einen gewissen Punkt concentrirt, welcher der Säure mit vier Aequivalenten Wasser entspricht. Der umgekehrte Vorgang tritt ebenfalls leicht ein, wenn man die Mutterlauge von den Tetrachromatkrystallen mit Wasser versetzt und sie in dieser verdünnten Säure löst, wo man dann beim Abkühlen Trichromat erhält. Im Allgemeinen kann man sagen, dass eine Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. sowohl auf Dichromate, als auch auf Trichromate wirkt und Tetrachromate bildet; um reine Trichromate zu erhalten, muss man eine Säure anwenden, deren spec. Gewicht nicht über 1,24 ist. Innerhalb dieser beiden Grenzen erhält man Gemenge in wechselnden Verhältnissen von Trichromat und Tetrachromat. (Bull. Par. **35.** 162—65. 20. Febr. Paris.)

S. M. Jörgensen, Beiträge zur Chemie der *Kobaltammoniakverbindungen.* III. Abhandlung: Ueber die *Nitratopurpureokobaltsalze.*

Nitratopurpureokobaltnitrat: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).4NO_3$:
Nitratopurpureokobaltchlorid: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).Cl_4$;
Nitratopurpureokobaltbromid: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).Br_4$;

Nitratopurpureokobalt-Quecksilberchlorid;

Nitratopurpureokobaltplatinchlorid: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).2PlCl_6$;
Nitratopurpureokobaltdithionat: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).2S_2O_6,2H_2O$;
Nitratopurpureokobaltsulfat: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).2SO_4,2H_2O$;
Nitratopurpureokobaltchromat: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).2CrO_4$;
Nitratopurpureokobaltdichromat: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).2Cr_2O_7,2H_2O$;
Nitratopurpureokobaltdiaminkobaltnitrit: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).2[(NO_2)_8(CO_2,4NH_3)]$;
Nitratopurpureokobaltoxalat: $(NO_3)_2.(Co_2,10NH_3).2C_2O_4$.

(Journ. prakt. Chem. **23.** 227—63. 10. Febr. [Oct. 1880.])

4. Organische Chemie.

Beilstein und **Kurbatow,** *Zur Kenntniss der Kohlenwasserstoffe* C_nH_{2n} *im kaukasischen Naphta.* Vff. bemerken anlässlich der Arbeit von SCHÜTZENBERGER u. JONINE (**81.** 22), dass Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 schon in der Kälte auf die Kohlenwasserstoffe stark einwirkt. Auch Brom und Schwefelsäure wirken darauf ein, wenn auch

nur schwach. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe des amerikanischen Naphta werden zwar ebenfalls von Salpetersäure angegriffen (oxydirt), aber nur langsam. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 54. Febr. [8. Jan.])

E. Fürst, Ueber die *Einwirkung von Unterchlorsäure auf Aethylen.* Beide Gase liess man gleichzeitig in einen Ballon, der mit Wasser gekühlt wurde, einströmen, wobei dafür Sorge getragen wurde, dass das Aethylen immer im Ueberschusse vorhanden war, da Explosionen erfolgten, wenn man Aethylen in den mit Unterchlorsäure gefüllten Ballon treten liess. Das condensirte Product konnte durch eine ausgezogene Röhre aus dem Ballon abfliessen. In der Dunkelheit fand keine Einwirkung statt, und auch im diffusen Tageslichte war dieselbe sehr langsam. Im directen Sonnenlichte entfärbte sich das Gemisch rasch unter beträchtlicher Erwärmung des Ballons. Das ölige Reactionsproduct erstarrte über Schwefelsäure nach einiger Zeit krystallinisch; es erwies sich als chlorhaltig und seine wässerige Lösung reagirte stark sauer. Durch Neutralisation desselben mit Kalk wurde *glykolsaurer Kalk* erhalten. Da das ursprüngliche Reactionsproduct chlorhaltig war, so vermuthete der Vf., dass dasselbe Monochloressigsäure enthalten habe, welche dann beim Behandeln mit Kalk in Glykolsäure übergegangen war. Um dies zu constatiren, wurde eine grössere Menge des Productes über Schwefelsäure zum Krystallisiren gebracht, die Krystalle abgepresst, in möglichst wenig Wasser gelöst und nochmals auskrystallisirt. Die erhaltenen Krystalle wurden wieder von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab fast genau die Zusammensetzung der Monochloressigsäure, was auch durch den Siedepunkt bestätigt wurde. Neben dieser war auch noch in geringer Menge ein anderer Körper gebildet worden, welcher sich beim Verdünnen des rohen Reactionsproductes in Form von Oeltröpfchen ausschied und den Geruch des Aethylenchlorides besass. Die Analyse konnte nicht ausführt werden, da keine ausreichende Menge vorhanden war.

Die Erklärung der Reaction zwischen Aethylen und Unterchlorsäure bietet grosse Schwierigkeiten, da ohne Zweifel dabei ein complicirter Process stattfindet. Die einfachste Annahme wäre wohl die, dass zunächst im Sinne der folgenden Gleichung Monochloracetylchlorid, Wasser und Sauerstoff entstehen:

$$2ClO_2 + C_2H_4 = C_2H_2ClOCl + H_2O + O_2.$$

Wasser und Monochloracetylchlorid würden sich sofort in Chlorwasserstoff und Monochloressigsäure umsetzen. In Uebereinstimmung mit dieser Erklärung steht auch das Auftreten reichlicher Mengen von Salzsäuregas. Der frei werdende Sauerstoff dürfte jedoch kaum als Gas auftreten, vielmehr wahrscheinlich zur Oxydation eines anderen Antheiles von Aethylen verwendet werden. Die Bildung von geringen Mengen Aethylenchlorid könnte darauf beruhen, dass ein Theil der Unterchlorsäure sich unter dem Einflusse der bei der Reaction frei werdenden Wärme in Sauerstoff und Chlor zerlegt, welches letztere sich dann mit Aethylen zu der genannten Verbindung vereinigen müsste. Es scheint demnach, dass der Unterchlorsäure, obgleich sie jedenfalls eine ungesättigte Verbindung ist, die Fähigkeit, directe Additionsproducte zu liefern, mangelt. (Lieb. Ann. **206.** 78—82. 15. Jan. Graz.)

Jul. Thomsen, Ueber die *vermeintlichen isomeren Aethane.* In seiner Untersuchung über die Theorie der Kohlenwasserstoffe (Ber. Chem. Ges. **13.** 1321—34) hat Vf. die numerischen Werthe für die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe gegeben und auf dieser Grundlage ein allgemein gültiges Gesetz für die Abhängigkeit der Verbrennungs- und Bildungswärme sämmtlicher Kohlenwasserstoffe von der Constitution derselben entwickelt. Seitdem hat Berthelot die Verbrennungswärme derselben Kohlenwasserstoffe nach der Explosionsmethode bestimmt und für die einfachsten Verbindungen, wie Methan, Kohlenoxyd und Cyan, Resultate erhalten, die mit denen des Vf's. übereinstimmten, wogegen sich eine bedeutende Abweichung bei den übrigen Körpern, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff im Molekül enthalten, zeigte. Da Vf. bezüglich der Genauigkeit der von ihm gemessenen Verbrennungswärme keinen Zweifel hegte, und da ihm die Explosionsmethode zur Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Körper mit grösserem Kohlenstoffgehalte als unsicher erschien, hat er auf die von Berthelot publicirten Werthe keine Rücksicht genommen, und sich darauf beschränkt, dieselben zu erwähnen und auf die Abweichungen aufmerksam zu machen.

Vor Kurzem hat aber Berthelot (**80.** 803) seine Untersuchung bezüglich der Verbrennungswärme des Aethans wieder aufgenommen und revidirt, gelangt aber zu demselben numerischen Werthe wie vorher und setzt dieselbe zu 389 300 c fest, während Vf. 373 330 c, d. h. um etwa 16 000 c oder 4 p. c. weniger gefunden hatte. Gleichzeitig theilte Berthelot mit, dass das für seine Versuche benutzte Aethan auf elektrolytischem Wege durch Zersetzung von essigsaurem Natron dargestellt war. Da nun das vom Vf. benutzte Aethan durch Zersetzung von Zinkäthyl mittels Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, und

da er, nachdem BERTHELOT seine Messung revidirt hatte, geneigt sein musste, dieselbe als genau anzunehmen, so schien ihm die einfachste Erklärung der grossen Differenz zwischen den beiden Werthen diejenige zu sein, dass BERTHELOT mit Dimethyl, er dagegen mit Aethylwasserstoff gearbeitet hatte, oder, mit anderen Worten, dass das Aethan in zwei isomeren Zuständen existiren könne, und dass die ungleich grosse Verbrennungswärme auf eine Ungleichheit der Valenzen des Kohlenstoffes hindeuten möchten.

Die Bedeutung eines solchen möglichen Resultates veranlasste den Vf. dazu, die Sache näher zu untersuchen. Eine concentrirte, schwach erwärmte Lösung von essigsaurem Natron wurde durch einen Strom von 6 grossen BUNSEN'schen Elementen elektrolysirt; der Platincylinder des positiven Pols, an welchem sich das Gemenge von Kohlensäure und Aethan entwickelt, hatte eine äussere Oberfläche von etwa 220 qcm; der Strom gab etwa 5 l Gasgemenge in der Stunde. Das entwickelte Gas wurde mit concentrirter Kalilösung, rauchender Schwefelsäure und concentrirter Lösung von Kupferchlorür in starker Salzsäure behandelt, und zwar in der Art, dass die Absorptionsflüssigkeiten in LIEBIG'schen Kugelapparaten, jeder mit 6 Kugeln, enthalten waren. Durch ein solches System von Absorptionsapparaten wurde dasselbe Luftquantum vier Mal hindurchgezogen, indem die Absorptionsgefässe für jedes Mal frisch gefüllt wurden (der grösste Theil der Kohlensäure war schon vorher entfernt).

Die Zusammensetzung des in dieser Art gereinigten Aethans wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd in gewöhnlicher Art bestimmt; das Resultat ist Folgendes:

CO_2	3,1355 g
H_2O	1,9346 g.

Aus diesen Werthen folgt die Zusammensetzung $C_2H_{6,033}$, und dass das Gas als reines Aethan, C_2H_6, zu betrachten ist, denn die Analyse gab nur 0,033 Atome Wasserstoff mehr, als der Formel entspricht *.

Die Verbrennungswärme des Gases wurde nun ganz in derselben Weise und mit denselben Apparaten gemessen, mit welchen Vf. diejenige des aus Zinkäthyl dargestellten Aethans vorher bestimmt hatte. Er giebt unten das Resultat solcher 4 Versuche, stellt aber zur Vergleichung diejenigen Werthe, welche er vorher für das mittels Zinkäthyl dargestellte Aethan gefunden und a. a. O. publicirt hatte.

Aethylwasserstoff		Dimethyl	
372 770 c	373 330 c	371 420 c	373 170 c
371 950		372 540	
375 280		375 660	
		373 050	

Aus diesen Zahlen geht nun hervor:

1. dass das aus Zinkäthyl und das durch Elektrolyse der Essigsäure dargestellte Aethan eine gleich grosse Verbrennungswärme besitzen, und zwar beträgt sie 373 250 c;
2. dass Aethylwasserstoff und Dimethyl wahrscheinlich als identische Körper zu betrachten sind;
3. dass die von BERTHELOT für Aethan angenommene Verbrennungswärme, 389 300 c, um etwa 16000 c zu hoch ist.

Die Ursache der grossen Abweichungen zwischen der von BERTHELOT publicirten, nach der Explosionsmethode gemessenen Verbrennungswärme und den vom Vf. gefundenen Werthen mag wohl theils in einer Ungenauigkeit in den Angaben des Explosionscalorimeters zu finden sein, theils aber auch in der Benutzung von unreinen Präparaten. So findet BERTHELOT für Propan eine Verbrennungswärme, die um 20000 c von derjenigen abweicht, welche Vf. gefunden hat; aber sein Präparat war sehr unrein; es enthielt in einem Versuche nur 48 p. c. Propan, im zweiten 97 p. c., während der Rest aus Wasserstoff und Stickstoff bestand. Mit so stark verunreinigten Präparaten kann man keine genauen Resultate erwarten. Das vom Vf. benutzte Propan zeigte bei der Elementaranalyse eine Zusammensetzung $C_3H_{8,011}$ und ist demnach wohl als ein reiner Körper anzunehmen. Vf. wird später auf diese Unsicherheit der Angaben BERTHELOT's zurückkommen. (Journ. prakt. Chem. **23**. 163—66. Ende Jan. Kopenhagen.)

Alexius Schirokoff, Ueber die Umwandlung der aus dem *Allyldimethylcarbinol erhaltenen Oxyvaleriansäure in Isopropylessigsäure und über die β-Isodipropylessigsäure.* (Journ. prakt. Chem. **23**. 283—88. 10. Febr.)

* Die Analyse des aus Zinkäthyl dargestellten Aethans hatte vorher für dieses Präparat die Zusammensetzung $C_2H_{6,054}$ gegeben.

K. Rjabinin, Ueber den *Methyl-* und *Aethyläther des Diallylcarbinols und über die aus dem ersten sich bildende β-Methoxylglutarsäure.* (Journ. prakt. Chem. **23**. 269—76. 10. Febr.; C.-Bl. 1880. 114.)

Alex. Semljanitzin, Ueber *Allylmethylpropylcarbinol und die aus demselben sich bildende β-Methylpropyläthylenmilchsäure.* (Journ. prakt. Chem. **23**. 263—69. 10. Febr.; C.-Bl. 1880. 115.)

B. Sorokin, Ueber die Bildung von *β-Methyloxyglutarsäure aus Diallylmethylcarbinol.* (Journ. prakt. Chem. **23**. 276—83. 10. Febr.; C.-Bl. 1880. 117.)

S. Pribytek, *Oxydation des Glycerins mittels Salpetersäure.* Das Auftreten einer Zuckerart bei der Oxydation von Glycerin war bisher nicht nachgewiesen worden. Dem Vf. schien es aber auf Grund nachfolgender Betrachtung wahrscheinlich, dass dabei dennoch eine Zuckerart, u. zwar Glykose entstehe. In allen Fällen wurde nämlich bei der Oxydation des Glycerin Bildung von Glycerinsäure constatirt. Der Bildung dieser Säure geht ohne Zweifel Bildung des zugehörigen Aldehydes voraus. Setzt man voraus, dass sich nun zwei Moleküle des Glycerinsäurealdehydes in ähnlicher Weise miteinander verbinden, wie dies rücksichtlich der Vereinigung von 2 Mol. Essigsäurealdehyd zu Aldol der Fall ist, so muss man das Auftreten einer Verbindung von der Constitution der Glykose erwarten:

$$CH_2HO.CHOH.CHO + CH_2HO.CHOH.CHO = CH_2HO(CHOH)_4CHO = C_6H_{12}O_6.$$

Es gelang dem Vf. nicht, die Glykose selbst aus den Oxydationsproducten des Glycerins mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten, wohl aber Substanzen, die als Oxydationsproducte der Glykose aufgefasst werden können, insbesondere: eine Säure von der Zusammensetzung der Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, und eine zweite Säure von der Zusammensetzung der Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, die beide amorphe Ca-, Ba-, Ag- und Pb-Salze lieferten. Gleichzeitig entsteht bei dieser Oxydation des Glycerins Weinsäure; auch Tartronsäure konnte bei einigen Versuchen constatirt werden. Das Hauptproduct ist aber Glycerinsäure. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 54—55. Febr. [8. Jan.])

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Ch. Girard und **J. A. Papst,** Ueber die *Anwendung der Bleikammerkrystalle.* Die Anwendung der Bleikammerkrystalle zur Darstellung von Azo- und Nitroverbindungen (**80**. 747) bietet in manchen Fällen gewisse Unbequemlichkeiten; durch ihre Einwirkung auf methylirte Amine tritt, wenn man die Masse nicht sorgfältig abkühlt und mit relativ verdünnten Lösungen arbeitet, eine Gasentwicklung ein, indem ein Theil der Methylgruppen zerstört wird, und man erhält Diazo- oder Amidoazoverbindungen. Die Vff. haben sich überzeugt, dass unter gleichen Umständen Schwefelwasserstoff und viele aromatische Sulfite zersetzt werden, der erstere unter Abscheidung von Schwefel. Sie haben hiernach die Anwendung der nitrosen Schwefelsäure, wie solche in den Bleikammern gebildet wird, zur Zerstörung verschiedener übelriechender Gase mit gutem Erfolge benutzt. Lässt man diese Säure durch einen Apparat fliessen der wie ein Gay-Lussac-Thurm eingerichtet ist und leitet Gase der genannten Art hindurch, so werden dieselben zerstört und treten vollkommen geruchlos aus. Diese Versuche wurden mit Gasen, welche sich beim Eintrocknen von Fäcalmassen, bei der Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus solchen, bei der Carbonisation thierischer Substanzen durch Glühen oder durch Schwefelsäure entwickeln, sowie auch mit Gasen schlecht gelüfteter Aborte ausgeführt, und in allen Fällen war das Resultat ein völlig befriedigendes. Damit die Zersetzung regelmässig von statten geht, müssen die Gase etwas feucht sein, und zwar muss ihr Wassergehalt ungefähr der Sättigung der Luft bei der Versuchstemperatur entsprechen; ist diese Grenze überschritten, so muss man das überschüssige Wasser entweder durch einen Sprühregen kalten Wassers oder durch geeignete Abkühlungsmittel condensiren. (Bull. Par. **35**. 98—100. 5. Febr. Paris.)

R. Otto und **H. Beckurts,** *Chemische Untersuchung der Hroswithaquelle und Wilhelmsquelle des Herzog-Ludolfsbades bei Gandersheim.* Die Zahlen der folgenden Tabelle geben die in je 1000 g Wasser enthaltenen Bestandtheile in Grammen:

	Hroswitha-quelle	Wilhelms-quelle
Calciumcarbonat	0,2385 g	0,1513 g
Calciumsulfat	1,2366 „	0,2137 „
Magnesiumcarbonat	0,0071 „	0,0069 „
Magnesiumsulfat	0,5281 „	0,0486 „
Chlornatrium	13,7351 „	5,9924 „
Kaliumsulfat	—	0,0418 „
Chlorkalium	0,0049 „	—
Chlormagnesium	0,3603 „	0,0938 „
Brommagnesium	0,0023 „	0,0009 „
Ferrocarbonat	0,0049 „	0,0015 „
Thonerde	0,0030 „	0,0035 „
Kieselsäure	0,0177 „	0,0184 „
Summa	16,1385 g	6,5728 g

Summa der flüchtigen Bestandtheile:

Sogen. freie Kohlensäure	0,2365 g	0,1310 g
Wirklich freie Kohlensäure	0,1260 g	0,0602 g

(Arch. Pharm. [3.] **18**. 115—134. Ende Febr. Braunschweig.)

7. Analytische Chemie.

W. Williams, Ueber die gleichzeitige *Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Stickstoff neben salpetriger Säure in Wasseranalysen.* Die Nitrate werden zuerst in der oben auf Seite 210 beschriebenen Weise durch Einwirkung des Kupferzinkpaares zu Ammoniak reducirt, unter Zusatz von etwas Natriumcarbonat. Man wendet hierzu etwa 1200—1300 ccm Wasser an. Nach vollendeter Reaction wird die Lösung in eine Retorte gethan und destillirt, bis alles freies Ammoniak übergegangen ist. Im Destillat bestimmt man dieses mittels des NESSLER'schen Reagens und berechnet die Menge der vorhandenen Salpetersäure. Darnach wird die Destillation fortgesetzt bis auf einen Rückstand von etwa 200 ccm. Der hierbei abgeschiedene kohlensaure Kalk wird durch Zusatz von etwas schwefliger Säure in Lösung gebracht und das Ganze im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rückstand enthält jetzt nur noch organische Stickstoffverbindungen. Er wird in der von FRANKLAND und ARMSTRONG angegebenen Weise verbrannt. (Chem. News. **43**. 92. 25. [17.] Febr. London. Chem. Soc.)

Dupré und **Hake,** Ueber die *Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in der Luft.* In einer früheren Mittheilung (**79**. 234 und 379) haben die Vff. gezeigt, wie man auf gewichtsanalytischem Wege kleine Mengen von Kohlenstoff durch Verbrennung in einem Sauerstoffstrome, Absorbiren der Kohlensäure in Barytwasser, Umwandlung des Carbonats in Sulfat und Wägung des Bariumsulfats bestimmt. Das Gewicht der hierdurch erhaltenen Substanz ist 19,4 mal so gross als das des Kohlenstoffs. Die zu untersuchende Luft wurde durch eine Glasröhre in das Laboratorium eingeführt und nach dem Filtriren durch Asbest durch ein T-Rohr in zwei gleiche Ströme getheilt. Der eine derselben passirte einen mit Barytwasser gefüllten Absorptionsapparat, der andere ging zuerst durch ein rothglühendes, mit Kupferoxyd gefülltes Rohr und dann ebenfalls durch einen Absorptionsapparat. Auf diese Weise erhielt man einmal den Kohlensäuregehalt der Luft und sodann die Menge der Kohlensäure, welche in der Luft bereits enthalten ist, plus der durch Verbrennung der organischen Substanz entstandenen. 10 l gewöhnliche Luft gaben 0,1 bis 0,2 mg organischen Kohlenstoff. Die Menge der Luft, die man bei jedem Versuche anwendete variirte zwischen $4^1/_2$ und 6 l. Auf die Bestimmung des als organischer Staub in der Luft enthaltenen Kohlenstoffs wurden die Versuche bis jetzt noch nicht ausgedehnt. Die Vff. besprechen die Versuche von BOUSSINGAULT, welcher in 10 l 1,9 mg Kohlenstoff fand; ferner die Resultate der PETTENKOFER'schen Respirationsversuche; letzterer scheint die Luft als frei von organischer Substanz angenommen zu haben. (Chem. News. **43**. 69. 11. [3.] Febr. London. Chem. Soc.)

A. Müntz und **E. Aubin,** Ueber die *Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.* In den Ansichten, welche über den Einfluss der Windrichtung, des Regens und der Höhe über dem Erdboden neulich von REISET, MARIÉ-DAVY u. TRUCHOT ausgesprochen worden sind, finden sich verschiedene Widersprüche, welche es nahe legen, diesen Gegenstand

noch fortgesetzter Erörterung zu unterziehen. Namentlich sind hierbei zwei Fragen zu erledigen: 1. Sind die Veränderungen des Kohlensäuregehaltes der Luft an einem bestimmten Orte erheblich, oder nur unbedeutend? 2. Ist die Kohlensäure in den verschiedenen Schichten der Atmosphäre gleichmässig verbreitet, oder sind die unteren Luftschichten reicher daran?

Die Vff. wollen einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage liefern. In der vorliegenden Arbeit beschreiben sie zunächst die analytische Methode. Das Princip derselben ist folgendes: Die Kohlensäure wird durch einen absorbirenden Körper fixirt, aus demselben wieder ausgeschieden und dem Volum nach gemessen. Als absorbirenden Körper benutzen sie Bimsstein, der mit Kalilauge getränkt und in einer an beiden Seiten ausgezogenen Röhre enthalten ist. Der Bimsstein ist vorher mit Schwefelsäure geglüht. Jede Röhre wird mit einem abgemessenen Volum Kalilauge beschickt; diese selbst wird durch Auflösen von 1 kg Kali in 1,4 l Wasser bereitet, mit 200 g Barythydrat versetzt und von Zeit zu Zeit geschüttelt; die von den abgeschiedenen Sulfaten und Carbonaten abgegossene klare Flüssigkeit besitzt ein grosses Absorptionsvermögen für Kohlensäure. Sie enthält indess immer noch Spuren von Kohlensäure, weshalb man eine Correctur anzubringen hat, die für eine zusammengehörige Reihe von Röhren immer die gleiche ist und ein- für allemal bestimmt werden kann. Die Röhren werden vorher vollständig präparirt und an ihren ausgezogenen Enden durch Zuschmelzen geschlossen. Das Oeffnen erfolgt unmittelbar vor Ausführung des Versuchs an dem betreffenden Orte, und nach der Vollendung desselben werden sie von neuem verschmolzen; so lassen sie sich bequem beliebig lange aufbewahren. Die Luft wird bei jedem Versuche etwa in einer Menge von 200 l entweder mittels eines Gasometers, oder einer besonders zu diesem Zweck construirten Saugpumpe gemessen und hindurchgesaugt. Soll die Kohlensäure bestimmt werden, so werden die Röhren an einem Ende geöffnet und durch eine Quecksilberluftpumpe vollständig evacuirt. Hierauf lässt man zu dem anderen Ende verdünnte Schwefelsäure eintreten, extrahirt die entwickelte Kohlensäure mittels der Pumpe und sammelt sie in einer graduirten Röhre auf, wo man sie durch Absorption mittels Kalilauge bestimmt. Zur Prüfung dieses Verfahrens wurden verschiedene Versuche ausgeführt.

1. Mehrere 100 l Luft konnten durch die Röhre geleitet werden, ohne dass dieselben beim Austritt Barytwasser in irgend wahrnehmbarer Weise trübten.

2. Indem man zwei Röhren hintereinander aufgestellte, so dass die Luft zuerst die eine und dann die andere passiren musste, fand man in der letzten keine Spur von Kohlensäure.

3. Gleichzeitige Bestimmungen gaben immer dasselbe Resultat.

4. Die aufgefundene Kohlensäure ist proportional dem angewendeten Luftvolum.

5. Liess man bei verschiedenen Proben die Luft mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch die Röhren streichen, so erhielt man doch immer dasselbe Resultat.

6. Nach Beimengung einer bekannten Menge von Kohlensäure zu der Luft, die vorher von Kohlensäure völlig befreit war, erhielt man die gegebene Kohlensäuremenge wieder.

Hiernach bietet diese Bestimmungsmethode grosse Garantien der Sicherheit dar und ist im übrigen auch sehr leicht auszuführen, weil das Durchsaugen von 200 l Luft in weniger als einer Stunde bewirkt werden kann und keine besondere Geschicklichkeit in der Handhabung von Apparaten verlangt wird. Durch die besondere Einrichtung, welche die Vff. ihren Apparaten gegeben haben, können die Luftproben selbst an den schwerst zugänglichen Orten genommen werden; in der That haben die Vff. im Laufe des vorigen Sommers ohne Schwierigkeit Beobachtungen auf mehreren hohen Gipfeln der Pyrenäen (pic du Midi d'Ossau, pic du Midi de Bigorre, Piméné, Mont Perdu, Marboré etc.) ausgeführt. (C. r. **92.** 247—50. [31.*] Jan.)

Biewend, *Nachweis von Quecksilber.* Die zu untersuchende Substanz wird mit dem zweifachen Volum fein zertheilten — durch Fällung einer Kupfervitriollösung mittels metallischen Eisens dargestellten — metallischen Kupfers innig gemengt, in ein Probirröhrchen von etwa 15 mm Weite gebracht und eine spiegelblank polirte, an eine wellenförmig gebogene stählerne Uhrfeder angenietete Goldplatte bis dicht über das Gemenge geschoben. Die 1 mm dicke Platte wird durch die Elasticität der gegen die Wandungen der Röhre drückenden Feder in ihrer Lage festgehalten. Man erhitzt nun das Gemenge, während man das Proberöhrchen geneigt hält, vorsichtig mittels nicht zu einer grossen Flamme nur von unten bis zum beginnenden Rothglühen, wobei darauf zu achten ist, dass das Goldblech nicht zu heiss wird, und dass auch nicht übergrosse Quecksilbermengen verflüchtigt werden; dieselben würden ein Flüssigwerden und Abtropfen des gebildeten Amalgams zur Folge haben. Die amalgamirte Goldplatte wird nach dem Herausnehmen, falls die untersuchte Substanz bituminös war, vor der Besichtigung in Alkohol abgewaschen. Durch Ausglühen über der freien Flamme lässt sich später das Amalgam leicht zerlegen; jedoch wird das Gold hierbei in den amalgamirt gewesenen Stellen stets matt. Um den ursprüng-

lichen Glanz wieder herzustellen, legt man die Goldplatte auf eine ebene hölzerne Unterlage flach auf, befeuchtet sie mit einigen Tropfen Wasser und streicht sodann mit einer dicken, horizontal gehaltenen, stählernen Stricknadel einige Male darüber hin. Es werden hierbei die aufgelockerten Theilchen wieder niedergedrückt und man erhält eine stark spiegelnde Fläche. Nachdem beide Seiten in dieser Weise geglättet worden, lässt sich die Platte wieder benutzen. Die Grenze für die sichere Erkennung des Quecksilbers bildet eine Menge von 0,08 mg. (Pol. J. **239.** 301—2. Ende Febr.)

Ed. Donath, Directe *Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd.* Gewöhnlich bestimmt man Thonerde und Eisenoxyd zusammen, ferner das Eisenoxyd allein und endlich die Thonerde aus der Differenz. Vf. giebt nun eine Methode zur directen Bestimmung der Thonerde bei Gegenwart von Eisenoxyd an. Man versetzt 100 ccm der zu untersuchenden Lösung so lange mit Ammoniak, bis sie nur mehr schwach sauer reagirt und durch Zusatz von unterschwefligsaurem Natron entfärbt wird. Nun fügt man ungefähr das doppelte Volum einer vorher mit Ammoniak zum Kochen erhitzten Cyankaliumlösung hinzu, säuert mit Essigsäure an, fällt die Thonerde mit kohlensaurem Ammon und filtrirt. Ist die gefällte Thonerde nicht völlig weiss, also nicht ganz rein, so löst man sie in Salzsäure, wobei die Eisencyanide ungelöst zurückbleiben, worauf man filtrirt und die Thonerde abermals fällt. Die reine filtrirte Thonerde wird schliesslich getrocknet, geglüht und gewogen. (Monatshefte I. 785; Oesterr. Zeitschr. **29.** 73. 29. Jan.)

E. Duvillier und **A. Buisine,** Bemerkungen zu der Mittheilung von Eisenberg: „Ueber Trennung des *Trimethylamins* von seinen Begleitern im käuflichen *Trimethylaminchlorhydrate.* In dieser Arbeit beschreibt Eisenberg ein Verfahren, welches auf die geringe Löslichkeit des Trimethylaminplatinchlorides in Alkohol gegründet ist und findet die Hofmann'sche Methode zur Trennung der tertiären Basen durch Oxalsäureäther, sowie auch die Darstellung dieses Aethers überhaupt für zu lang und unbequem. Die Vff. haben die letzteren Schwierigkeiten durch eine Modification des Hofmann'schen Verfahrens beseitigt und dadurch dasselbe durch Anwendung im Grossen geeignet gemacht. Ihr Verfahren besteht darin, dass man das von Ammoniak befreite Gemenge der Basen wiederholt mit Oxalsäureäther versetzt. Die erste Behandlung erfolgt mit der wässerigen Lösung der Basen, wodurch die primären Basen als Oxamide gefällt werden; die Mutterlauge hiervon wird dann durch Kali zersetzt, um die Basen abzuscheiden, welche man nach dem Eintrocknen mit absolutem Alkohol aufnimmt; die alkoholische Lösung wird wiederum mit Oxalsäureäther behandelt; hierdurch werden die Diamine und eine geringe Menge der Monamine, welche noch darin enthalten sein können, in Oxaminsäureäther umgewandelt. Was die Triamine betrifft, so wurden diese bekanntlich von Oxalsäureäther nicht verändert, und man erhält sie bei der Destillation. Schliesslich werden die Oxaminsäureäther in die Kalksalze verwandelt und diese gereinigt, wobei man ihre ungleiche Löslichkeit in Wasser und in Alkohol benutzt.

Was die Darstellung des Oxalsäureäthers betrifft, so geschieht diese nach dem Löwig'schen Verfahren, welches in passender Weise modificirt wurde. (C. r. **92.** 250—52. [31.*] Jan.)

A. G. Pouchet, Verfahren zur Zerstörung der *organischen Substanz behufs Auffindung der Mineralgifte.* Dieses Verfahren soll den Vortheil bieten, den Verlust an Mineralgiften auf ein Minimum zu reduciren, ja in gewissen Fällen zu verhüten und dabei zugleich eine vollständige Zerstörung der organischen Substanz zu erzielen. Es gestattet ferner bei einer einzigen Operation die Prüfung auf alle Mineralgifte auszuführen. Das Princip des Verfahrens gründet sich darauf, dass es möglich ist, mineralische Substanzen, die in einem Gemenge von Schwefelsäure und saurem schwefelsaurem Kali enthalten sind, bei Gegenwart von Kohle oder organischen Körpern auf 300—400° zu erhitzen. Bei diesen Temperaturen werden die organischen Körper rasch zerstört und das saure schwefelsaure Kali, welches immer im Ueberschusse vorhanden sein muss, hält die flüchtigen und leicht zersetzbaren Körper, wie z. B. Quecksilbersalze, vollkommen zurück.

100—500 g der zu untersuchenden organischen Substanz werden in einer Porcellanschale mit 25 p. c. ihres Gewichtes vollkommen reinem, saurem schwefelsaurem Kali gemischt und dann mit ihrem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure versetzt. Sobald die erste heftige Einwirkung vorüber ist, braucht man nur noch gelinde zu erhitzen. Wenn es sich blos um Arsen oder Antimon handelt, so kann man bei diesem Stadium der Operation aufhören. Anderenfalls setzt man reine überschüssige Schwefelsäure von 66° B. hinzu, so dass das Ganze hinreichend flüssig ist. Durch Erwärmen wird nun die Zerstörung der organischen Substanz beendigt und die Kohle vollständig oxydirt; ausser den weissen Dämpfen der Schwefelsäure entweicht viel schweflige Säure und das Gemenge wird hellfarbig und klar. Um sicher zu sein, dass die letzten Spuren organischer Substanz zerstört sind, lässt man die Schale erkalten, wirft in die klare flüssige Masse einige Krystalle von reinem salpetersaurem Kali und erhitzt von neuem, bis wiederum reichliche Dämpfe von Schwefelsäuremonohydrat entweichen; schliesslich muss man eine kaum ge-

färbte Flüssigkeit erhalten, welche beim Erkalten erstarrt und alle mineralischen Substanzen im Zustande von Sulfaten und bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure enthält. Die erkaltete Salzmasse wird in siedendem Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf ungefähr ein Liter verdünnt (wenn man 200—300 g Substanz angewandt hatte) und ohne vorgängige Filtration der Elektrolyse unterworfen, wozu man eine Säule von vier BUNSEN'schen Elementen benutzt. Bei Anwendung von Platinelektroden überzieht sich der negative Pol rasch mit einem grauschwarzen oder metallischen Niederschlage, je nach der Natur des abzuscheidenden Körpers und nach hinreichend langer Einwirkung (wenigstens 24 Stunden) ist es möglich, die Natur des Giftes zu bestimmen, wenn es überhaupt in wägbarer Menge vorhanden war. Für den Nachweis von Quecksilber wendet man statt der Platinelektrode eine solche von Gold an. Wie bereits oben erwähnt, kann man, wenn nur der Nachweis von Arsen oder Antimon beabsichtigt wird, beim ersten Theile des Processes vor dem Zusatze von Schwefelsäure aufhören, die kohlige Masse mit siedendem Wasser behandeln, nach dem Abkühlen pulvern und im Uebrigen wie bekannt verfahren.

Nach diesem Verfahren hat der Verf. in 200—300 g Substanz in sehr vielen Fällen Bleimengen nachweisen können, welche $^1/_2$ mg in 100 g Substanz nicht überschritten, z. B. in conservirten Nahrungsmitteln, sowie in dem Harne oder verschiedenen Organen (Gehirn, Rückenmark, Leber, Knochen, Muskeln) von an Bleivergiftung gestorbenen Thieren. Ebenso konnte in 200 g Fettleber, die mit $^1/_2$ mg Aetzsublimat versetzt war, das Quecksilber mit Bestimmtheit aufgefunden werden. (C. r. **92.** 252—54. [31.*] Jan.)

Kleine Mittheilungen.

Zur praktischen Untersuchung der im Handel vorkommenden Anilinfarbstoffe, von ERNST LINDINGER. Um die im Handel vorkommenden Farbstoffe zu dem Zwecke untersuchen zu können, um festzustellen, ob man es mit ungemischten oder gemischten Producten zu thun habe, empfiehlt Vf. nachfolgendes einfaches Verfahren, das jedem Praktiker mit genügender Schärfe auch über die Art der einzelnen, in der Mischung befindlichen Farbstoffe in Kenntniss setzen kann. Zwei gewöhnliche Glasplatten, von denen die eine grösser ist als die andere, werden auf das sorgfältigste blank und trocken geputzt. Hierauf gebe man auf die grössere nur eine Spur des zu untersuchenden, fein geriebenen Materiales, schütte dasselbe herunter, so dass nur ein äusserst kleiner Theil auf dem Glase restirt, decke die kleinere Platte darauf, presse zusammen und verschiebe die letztere etwas. Dann tropfe man auf die grössere Platte Wasser, neige dieselbe, damit sich das Wasser zwischen die Gläser ziehen und mit dem Farbstoffe in Berührung kommen kann, und beobachte die Anzahl und Art der entstehenden Farben. Auch Alkohol kann Verwendung finden, doch ist von ihm wie vom Wasser nur ein kleiner Tropfen in Anwendung zu bringen. (Allg. Ztschr. f. Textil-Ind. 1881. 53; Polyt. Notizbl. 36. 76. Anfang Febr.)

Chemische Untersuchung der Stamm- und Wurzelrinde des Nerium odorum, von H. GREENISH. Der Vf. giebt eine kurze Mittheilung über zwei Bitterstoffe, die er sowohl aus der Wurzel- als auch aus der Stammrinde von Nerium odorum isolirte. Diese Pflanze gehört in die Familie der Apocyneen. Die Untersuchung einzelner Repräsentanten der letzteren hat, wie bekannt ist, die Existenz mehrerer Herzgifte an den Tag gebracht. Die Vermuthung lag also nahe, dass auch in dieser Pflanze, deren giftige Eigenschaften in Ostindien gut bekannt sind, ein ähnliches Gift enthalten sein könnte. Diese Vermuthung fand in der Untersuchung ihre Bestätigung. Die Quantität der Wurzeln, die dem Vf. zur Verfügung stand, war keine grosse. Sie betrug ca. 350 g. Er hat aber Aussicht, in nächster Zeit grössere Mengen der Drogue zu erhalten, mit denen er seine Arbeit fortsetzen wird. Da sich die Rinde durch intensiv bitteren Geschmack auszeichnete, während das Holz fast geschmacklos war, wurde die erste durch Schneiden und Schaben vom Holze getrennt und allein in Arbeit genommen. Die so gewonnene Wurzelrinde (ca. 90 g) wurde mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung concentrirt und mit Wasser versetzt, welches eine Ausscheidung von blassgelblichem, flüssigem Oele bewirkte. Das vom Alkohol befreite, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Filtrat wurde zunächst mit Petroleumäther, darauf mit Chloroform geschüttelt. Beim Stehen trennte sich die Flüssigkeit in [drei] Schichten, von welchen die unterste aus gelbgefärbtem Chloroform, die mittlere aus einer [...]ten gelblichbraunen Flüssigkeit, die oberste aus der ebenfalls gelb gefärbten wässrigen Lösung [best]and. Mit Hülfe einer Bürette wurde die mittlere Schicht getrennt, kurze Zeit im Wasserbade [getr]ocknet, *gepulvert*, successiv mit Choroform und Aether digerirt, abfiltrirt, ausgewaschen und

wieder getrocknet. Der Rückstand stellte eine gelbe intensiv bitterschmeckende, in Wasser und Alkohol lösliche, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Benzol, Petroleumäther und Essigäther unlösliche Substanz dar. Um die in Chloroform lösliche Substanz zu gewinnen, wurde die wässrige Flüssigkeit nochmals damit ausgeschüttelt, die beiden Chloroformlösungen wurden gemischt und eingedampft. Sie hinterliessen einen gelben, firnissartigen, ebenfalls intensiv bitteren Rückstand, der sich als in Chloroform sehr leicht, in Wasser, namentlich in kaltem, als sehr schwer löslich erwies. Für diesen in Wasser schwer löslichen Bitterstoff schlägt Vf. den Namen Neriodorin vor, für den in Wasser leicht löslichen: Neriodoreïn, wobei er auf die Aehnlichkeit mit dem Digitalin und Digitaleïn in Bezug auf die Löslichkeitsverhältnisse hinzudeuten beabsichtigte. Nach Ausschütteln mit Chloroform ist noch in der wässrigen Flüssigkeit Neriodoreïn enthalten. Es lässt sich daraus gewinnen, obgleich unrein, indem man die Lösung mit Bariumcarbonat neutralisirt, eindampft und mit Alkohol extrahirt. Dieselben zwei Bitterstoffe sind in geringer Menge auch im Holze und in der Stammrinde der Pflanze enthalten und lassen sich auf ähnliche Weise aus ihnen isoliren.

Das Neriodorin bildet eine gelbe, amorphe, stickstofffreie Substanz, die nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Mit FEHLING'scher Lösung gekocht, reducirte es dieselbe. Reine concentrirte Schwefelsäure löste es mit gelbbrauner Farbe, die allmälig in eine grünliche überging. FRÖHDES' Reagenz rief eine tiefviolettrothe, nach einigen Minuten schön blau-violet werdende Farbe hervor. Kocht man das Neriodorin mit verdünnter Salzsäure (2 p. c.), oder erhitzt man mit der Säure längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade, und filtrirt man dann die ausgeschiedene gelbe Substanz ab, so reducirt das Filtrat FEHLING'sche Lösung, obgleich diese Eigenschaft dem ausgeschiedenen Zersetzungsprodukte nicht zukommt. Wahrscheinlich also ist das Neriodorin ein Glykosid, doch darf man dieses noch nicht als bewiesen betrachten. Behandelt man die ausgeschiedene gelbe Substanz mit absolutem Alkohol, so bleiben farblose, weisse, nadelförmige Krystalle ungelöst, während die alkoholische Lösung sich gelb färbt. Diese weissen Krystalle lösen sich schwer oder gar nicht in Petroleumäther, Wasser, Ammoniak oder Alkohol, leicht aber in Cloroform. Die gelbe Substanz ist in absolutem Alkohol, auch in kochendem Wasser leicht löslich. Mit FRÖHDES' Reagenz zeigte sie sehr schön die violet-blaue Reaction des Neriodorins. Das Neriodorin scheint sich also beim Kochen mit einer verdünnten Säure in drei Substanzen zu spalten: Zucker (oder eine die FEHLING'sche Lösung reducirende Substanz), gelbe amorphe, und weiſse krystallinische Substanz. Von den beiden letzteren hat Vf. bisher nur wenig unter Händen gehabt.

Das Neriodoreïn lässt sich als ein gelbes, amorphes, stickstofffreies, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver darstellen. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine gelbliche, allmälig grünlich werdende Farbe, mit FRÖHDES' Reagenz wird es schmutzig violet, welche Färbung später in Grün übergeht. Die wässerige Solution reducirt FEHLING'sche Lösung. Erhitzt man die Substanz in zugeschmolzenen Röhren mit 2 p. c. Salzsäure im Wasserbade, so liefert sie dieselben Zersetzungsproducte wie das Neriodorin, d. h. Zucker, gelbe amorphe und weisse krystallinische Substanz. Diese deutet auf eine sehr nahe Beziehung zwischen den beiden Körpern hin, welche sich allerdings vermuthen liess.

Versuche, die Vf. mit Fröschen ausführte, zeigten, dass beide Bitterstoffe starke Herzgifte sind. 0,0016 g unter die Haut eingespritztes Neriodoreïn bewirkte bei einem grossen Frosche nach 14 Minuten Verminderung der Herzschläge von 70 auf 12, nach 19 Minuten Herzstillstand. Um die Herzschläge zählen zu können, was das Herz in diesem Falle blosgelegt worden. In zwei anderen Fällen wurde dieselbe Dosis eingespritzt und das Thier sich selbst überlassen. Sie erwies sich in dem einem Falle als tödtlich, in dem anderen aber erholte sich der Frosch nach einigen Stunden. Mit den Herzschlägen hörten auch die Athemzüge fast vollständig auf. Eine sehr schwache alkoholische Lösung des Neriodoreïns zeigte dieselben giftigen Eigenschaften, doch wurden mit dieser Substanz wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser keine quantitativen Versuche gemacht.

Wie gesagt, sind schon mehre Herzgifte aus in diese Familie gehörenden Pflanzen isolirt worden, darunter das *Tanghinin* (aus T. venenifera), das *Thevetin* (aus T. neriifolia), das *Oleandrin* (aus N. oleander). Letzteres scheint mit dem Neriodorin grosse Aehnlichkeit zu haben, unterscheidet sich jedoch von ihm durch seine Leichtlöslichkeit in Aether und dadurch, das es sich mit Säuren zu Salzen verbindet. Nach DUKOWSKY soll es eine blassgelbliche, bittere, amorphe, alkaloidische Substanz darstellen, die allerdings der weiteren Untersuchung bedarf.

Das von de VRIJ aus den Samen von Tevetia neriifolia isolirte *Thevetin* ist in Wasser und Chloroform leicht löslich (Unterschied von Neriodoreïn). Das *Tanghinin* ist weiss, krystallinisch und ein starkes Herzgift. Fraglich ist es, ob das von HAMES aus der Rinde von N. antidyssentericum isolirte Alkaloïd Conessin ein Herzgift sei. Das von STENHOUSE aus den Samen derselben Pflanze isolirte Alkaloïd Wrightin, welches Vf. nicht als identisch mit Conessin betrachten kann, soll nach HUSEMANN nicht auf die Herzthätigkeit einwirken. In einem Aufsatz vom genannten Forscher über die Verbreitung der Herzgifte (conf. Archiv der Pharmacie) hebt derselbe als Thatsache hervor, dass alle bisher isolirten gut bekannten Herzgifte, die wie Digitalin direct

aufs Herz wirken, Glykoside sind. Eine scheinbare Ausnahme ist das noch nicht genügend untersuchte Oleandrin. Diese Behauptung HUSEMANN's erhält durch die vorliegende Arbeit eine weitere Stütze, und der Zweifel, den HUSEMANN in Bezug auf das alkaloïdische Oleandrin als wirksamen Bestandtheil des Oleanders äussert, erweist sich somit als nicht unbegründet. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 80—83, 1. Febr. 1881. Dorpat.)

Flüssiger Raffinadezucker, von SACHSENROEDER und GOTTFRIED in Leipzig. Das vorliegende Verfahren bezweckt, einen flüssigen Raffinadezucker herzustellen, welcher eine vollkommen reine Süsse besitzt, wasserhell, nicht krystallisationsfähig und in Wein, Wasser, Sprit und anderen Flüssigkeiten, sowohl in kaltem wie in warmem Zustande, löslich ist, ohne irgend welche Trübung zu erzeugen. Die Herstellung dieses flüssigen Raffinadezuckers geschieht in folgender Weise: Guter hochpolarisirender Rohzucker wird durch das bekannte Deckverfahren mit Zuckerkläre, sowie durch Ausschleudern auf BÖGEL'schen Centrifugalmaschinen mit Dampfdecker auf ca. 100 p. c. Polarisation gebracht. Das so gewonnene Produkt wird nun in Dampfkochapparaten aufgelöst und durch ein System von Knochenkohlefiltern geleitet, wodurch eine vollkommen wasserhelle Lösung entsteht. Diese wird dann im Vacuum unter Zusatz von $^1/_5$ bis $^1/_4$ p. c. chemisch reiner, krystallisirter Citronensäure oder chemisch reiner, pulverisirter Weinsäure auf 40° B. eingedickt, wobei die sich mit dem Zucker verbindende Säuresubstanz demselben die Krystallisationsfähigkeit vollkommen benimmt.

Um das Nachbräunen der nun gewonnenen Masse zu verhüten, erfolgt deren rasche Abkühlung mittels Kühlapparat, und wird hierauf die in dem Zucker enthaltene Säure durch den Zusatz von $^1/_4$ bis $^1/_5$ p. c. doppeltkohlensaurem Natron oder einem in gleicher Weise wirkenden Stoff neutralisirt, wodurch jeder Beigeschmack beseitigt und eine vollkommen reine Süsse erzielt wird, ohne dass hierdurch die Krystallisationsfähigkeit des auf diese Weise gewonnenen Zuckers wieder hervorgerufen wird. (Pol. Not. **36.** 25—26. Ende Jan. 1881. Leipzig.)

Die Albocarbon-Beleuchtung. Seit ca. 2 Jahren hat ein Apparat, die sogen. Albocarbon-Lampe, rasch eine ansehnliche Verbreitung gefunden, mittels dessen die Leuchtkraft des gewöhnlichen Leuchtgases sehr bedeutend gesteigert wird. Die Wirkung desselben beruht auf der Anwendung von einem festen Kohlenwasserstoffe, dem Naphtalin. Die Lampe selbst besteht aus einer kleinen mit Naphtalin gefüllten Hohlkugel, welche durch die auf einen Kupferstreifen wirkende Gasflamme selbst der Art erwärmt wird, dass sich das durch die Hohlkugel strömende Gas in der letzteren mit dem verdampfenden Naphtalin mischt; die Mischung gelangt zum Brenner und verbrennt daselbst mit grosser Lichtstärke vollkommen ruhig mit weisser Farbe und geringer Hitze. Der Apparat wird von H. und D. VALE in Hamburg, Ferdinandstr. 1, geliefert (Generalagent für das Königreich Sachsen ist RUD. GORDAN in Leipzig); der Preis eines solchen für eine Flamme beträgt 11 Mk., für 2 Flammen 30 Mk., für 3 Flammen 40 Mk. Die Ersparniss, welche die Albocarbonlampe im Vergleiche mit gewöhnlichen Leuchtgasbrennern unter Berücksichtigung der Helligkeit gewährt, wird in den uns vorliegenden Mittheilungen zu 25 bis 50 p. c., je nach dem Gaspreise, angegeben.

Auf die Anwendung von Naphtalin in Form von Stangen oder festen Stücken zum Leuchtendmachen von Brenngasen enthielten unterm 1. Febr. 1878 J. LIVESEY und J. KIDD in London Reichspatent; dieselben hatten einen Apparat zur Herstellung von Wassergas construirt, das durch Naphtalin leuchtend gemacht werden sollte. Durch ein den Genannten ertheiltes Zusatzpatent vom 8. Juli 1879 wurde die Einrichtung des Naphtalinbehälters verbessert und durch ein zweites Zusatzpatent, welches H. VALE in Hamburg unterm 30. Oct. 1879 erhielt, wurden an diesem Behälter noch weitere Verbesserungen eingeführt, welche namentlich das Mitreissen von Naphtalintheilen und eine zu starke Carburirung verhindern sollten.

In der Versammlung des Vereins von Gas- und Fachmännern Deutschlands, die im vorigen Jahre in Heidelberg abgehalten wurde, hielt Gas- und Wasserwerk-Director SALZENBERG-Bremen einen Vortrag über die Albocarbonlampe, indem er u. a. Folgendes mittheilte.

Das Licht zeichnet sich besonders durch seine ausserordentlich weisse Farbe aus, wodurch es möglich ist, bei dieser Beleuchtung alle Farbennuancen zu unterscheiden, und zwar eben so gut, wenn nicht besser, als bei elektrischem Lichte. Bei den Lampen für eine Flamme hat lange Zeit der Uebelstand bestanden, dass sie mehr Aufmerksamkeit von Seiten des Consumenten verlangten, als bei der gewöhnlichen Gasbeleuchtung der Fall ist, und als leider die Consumenten meistens geneigt sind, der Sache zu widmen. Wenn man nämlich die Flamme entzündet und derselben keine Aufmerksamkeit schenkt, so tritt nach etwa einer Stunde, vielleicht schon früher, ein Moment ein, wo die Flamme eine rauchende Spitze bekommt. Ist dieser Punkt erreicht und wird das Blech, welches zur Erhitzung des Naphtalingefässes dient, nicht etwas zur Seite geschoben und die Naphtalinverdampfung gemässigt, so verstärkt sich dieses Qualmen der Flamme in einer Weise, dass nach einer Stunde die ganze Luft mit Russ erfüllt ist. Diesem Russen lässt sich dann kaum mehr Einhalt thun; man ist genöthigt, die Flamme auszulöschen und zu warten, bis das Naphtalingefäss so weit abgekühlt ist, dass man wieder von neuem beginnen kann.

Dieser grosse Uebelstand bei der praktischen Verwendung der Lampe wird vermieden, wenn man einen sehr kleinen Brenner, wie sie für Oelgas benutzt werden, anwendet. Es wird alsdann die Erhitzung des Naphtalingefässes so weit gemässigt, dass ohne Gefahr des Russens das Erhitzungsblech unverändert über der Flamme stehen bleiben kann und selbst nach mehreren Stunden kein Geruch nach Naphtalin bemerkbar ist. Diese kleinen Brenner sind also für die Albocarbonbeleuchtung am vortheilhaftesten. Es unterscheidet sich diese Beleuchtungsart gerade dadurch von allen anderen Neuerungen, welche auf Luftvorwärmung und auf besserer Brennerconstruction beruhen. Das Albocarbonlicht ist demnach keine Beleuchtungsart, die mit hellen Centrallichtern concurriren will und kann, sondern im Gegentheil, es ist eine Methode, die mit Vortheil anzuwenden ist, wo man schwache Lichtstärken verlangt. Natürlich schliesst das nicht aus, dass man die kleinen Flammen zu einem grossen Centrallicht vereinigt, welche einen sehr schönen Effect geben. Die Verwendung kleiner Brenner, bei welchen eine Ueberhitzung des Naphtalingefässes und ein Russen der Flamme selbst nach mehrstündigem Brennen nicht eintritt, ist ein wesentlicher Vorzug der neueren Albocarbonapparate gegenüber den früheren.

Bei den Versuchen, die SALZENBERG mit abgestandenem Gas aus Newcastlekohlen von fünfzehn Kerzen Lichtstärke bei 152 l Consum anstellte, ergab sich der Verbrauch an Naphtalin pro Cubikmeter Gas zu 83,10—104,43 g, die Gasersparniss bei Anwendung der Lampe im Vergleich mit dem bestgeeigneten Argandbrenner bei gleicher Lichtstärke zu 51,8—63,9 p. c.; die Ersparniss an Beleuchtungskosten berechnet sich bei einem Gaspreise von 18 Pfg. pro Cubikmeter zu 29,6—42,9 p. c., bei einem Gaspreise von 20 Pfg. pro Cubikmeter zu 31,8—45,0 p. c. Als Preis des rectificirten Naphtalin ist dabei der angenommen, zu welchem dasselbe von D. und S. VALE geliefert wird, 1 Mark pro Kilogramm.

In derselben Versammlung erwähnte Gasdirector TROSCHEL-Breslau, dass in Breslau, wo sich die Albocarbonlampen bereits verhältnissmässig stark verbreitet haben, mehrfach Explosionen derselben vorgekommen seien, dooh wurde dies von H. und D. VALE kurz darauf dahin berichtigt, dass eine Explosion eines Albocarbonapparates weder in Breslau noch sonst irgendwo in Deutschland stattgefunden habe und überhaupt ausser aller Wahrscheinlichkeit liege. „Eine Explosion bedingt eine plötzliche Zunahme des Druckes; da aber die Apparate in Verbindung mit der Gasleitung stehen, so würde eine Druckvermehrung in diese zurückwirken und den ferneren Zufluss des Gases hemmen, so dass die Flammen verlöschen müssten. Naphtalin an und für sich ist in keiner Weise explosiv, ebenso wenig wie Paraffin u. dergl. Wenn dagegen in Breslau Unfälle anderer Art vorgekommen sind, so werden sich alle mehr oder weniger auf folgende Ursachen zurückführen lassen: Die zuerst angefertigten Apparate waren an einigen Stellen mit Zinn gelöthet und es ist entweder infolge mangelhafter Anfertigung oder infolge sorgloser Befestigung durch eine Undichtigkeit unter dem Behälter Gas entwichen, welches sich entzündete und die Zinnlöthung zum Schmelzen brachte; aus der dadurch entstandenen grösseren Oeffnung ist dann das flüssige Naphtalin mit dem Gase ausgeströmt und dieses Gemisch hat sich entzündet und Schaden angerichtet. Seit längerer Zeit werden alle Albocarbonapparate nur hart gelöthet, bei namhafter Conventionalstrafe für jeden einzelnen Beweis des Gegentheils; ausserdem findet eine genaue Controle jedes einzelnen Apparates statt, so dass solche Fälle, wie oben erwähnt, überhaupt nicht mehr vorkommen können.“

In der Berliner Polyt. Gesellschaft erwähnte S. ELSTER, Fabrikant von Gasbeleuchtungsartikeln etc., dass das Licht der Albocarbonlampen ein ausnehmend weisses sei und, wie Prof. VOGEL auch mittels Spektroskop nachgewiesen, in seiner Zusammensetzung dem Sonnenlichte ähnlicher sei, als das Licht gewöhnlicher Gasflammen oder Petroleumlampen. Zwei Umstände seien allerdings bei der Anwendung des Naphtalins zu beachten. Einmal muss man den Apparat täglich neu füllen, wenn man ihn ununterbrochen benutzen will und dann muss man ihn auch während seiner Thätigkeit einigermaassen überwachen. Stellt man ihn nämlich gleich nach dem Anzünden auf das Maximum seiner Helligkeit ein, so wird die Erwärmung des Naphtalins bald zu gross und die Flammen fangen an zu blaken und unangenehm zu riechen, ganz ähnlich so, wie dies auch bei Petroleumlampen geschieht, wenn man sie zu Anfang ihres Brennens zu hell einstellt. (D. Ind.-Ztg. 1881. 45—46. 2. Febr.)

Eine neue Methode für die Untersuchung des Kaffees, von F. M. RIMMINGTON. Wenn man gemahlenen gebrannten Kaffee, welcher mit Cichorienpulver vermischt ist, in Sodalösung auskocht und nach dem Waschen in verdünnter Chlorkalklösung aufschlämmt, so wird das Cichorienpulver im Verlaufe von einigen Stunden entfärbt und lagert sich als hellfarbige Schicht über dem schwereren dunkel bleibenden Kaffee. In diesem Zustande ist es der mikroskopischen Untersuchung besonders zugänglich. Auch andere Surrogate als die Cichorie sollen sich auf diese Weise erkennen lassen. Allein der Vf. gesteht selber zu, dass ihm schon ein Surrogat vorgekommen ist, welches sich dem Kaffee ähnlich verhält. (Pharm. Centralh. **22.** 93. 24. Februar.)

Ueber die Düngung mit Kalisalzen, von Adolf Mayer. Auf Grund seiner bereits citirten (S. 163) Untersuchungen zieht der Vf. folgende Schlussfolgerungen, welche eine directe Uebertragung auf die Praxis gestatten. Specifische Kalidüngung ist bei weitem nicht regelmässig auf den Culturländereien Mittel-Europas angezeigt. In den meisten Fällen genügen für die Ernährung unserer Culturgewächse diejenigen Mengen von Kali, die von selber in den natürlichen Düngemitteln auf das Ackerland zurückkehren, und die durch Verwitterung von bis dahin unzersetzten Gesteintheilchen verfügbar werden.

Landwirthschaftliche Verhältnisse, unter welchen der Ackerbauer sich die Frage nach der Dienlichkeit einer Kalidüngung vorzulegen hat, sind hauptsächlich die folgenden:

1. *Urbarmachung.* Wenn die Bewirthschaftung eines bis dahin unfruchtbaren Bodens beginnt und die dabei nöthige Düngung erfolgt nicht in der Form von natürlichen Düngemitteln, so verdient die Frage für ein jedes anzubauende Gewächs Erörterung. Aor allem gehören hierhin die Urbarmachung von Hochmooren durch Abgraben des Torfes und Entwässerung, wenn dieselben mit Hülfe der Dammcultur vorgenommen werden, während für das System der holländischen Veencolonieen, oder wo das Neuland eine Stickstoffdüngung gebieterisch verlangt, die Düngung mit städtischen Abfällen vorzuziehen ist.

Die Kalidüngung kann in diesen Fällen ruhig in Form von Chlorkalium selbst in den unreinen Präparaten gegeben werden, etwa in solchen Mengen, dass 80 kg reines Kali in den Boden gelangt. Daneben wird gedämpftes Knochenmehl oder Superphosphat, das nicht völlig aufgeschlossen zu sein braucht, zu verwenden sein. Die Düngung giebt man am besten zum Getreide, z. B. Hafer, um dann ohne erneute Kalidüngung eine Hackfrucht folgen zu lassen.

2. *Wiesen, die nicht überschwemmt oder berieselt werden.* Da die Wiesen, die im Winter nicht unter Wasser gesetzt werden können und auch nicht zur Berieselung angelegt sind, mit der Zeit sich erschöpfen, Stalldünger aber für sie nicht übrig zu sein pflegt und jedenfalls auf Ackerland höher zu verwerthen ist, so muss man für solche häufig zu rein mineralischen Düngungen schreiten. Compositionen von wenig Chilisalpeter und Superphosphat (oder Knochenmehl) und etwas reichlicher unreinere Chlorkaliumpräparate oder auch Kaïnit, sind dabei unter sehr vielen Verhältnissen zu empfehlen. Die Kalipräparate sind dabei im Herbste anzuwenden, Chilisalpeter im Frühjahre. Das Superphosphat kann in der einen oder der anderen Jahreszeit verwendet werden. Ist der Boden kalkarm, so muss auch von Zeit zu Zeit im Herbste eine Kalkung vorgenommen werden; auf undurchlässigem Boden indessen nicht mit der Kalidüngung zusammen, sondern eher von Jahr zu Jahr mit derselben alternirend.

3. *Dünensand.* Derselbe dient mit grossem Vortheile der Cultur von Blumenzwiebeln und von besonders feinen Speisekartoffeln*, nachdem er so niedrig gelegt ist und die Abwässerung der Art regulirt ist, dass eine regelmässige Wasserzufuhr aus dem Untergrunde ermöglicht ist. Die erste Cultur muss hier nothwendig mit natürlichen Düngemitteln erfolgen. Aber nachdem eine gewisse Humusbildung erreicht ist, braucht nicht mehr der ganze Nährstoffbedarf der Gewächse auf diese Weise gedeckt zu werden. Künstliche Nährstoffgemische können mit den Stallmistdüngungen alterniren. Gemische von Chilisalpeter mit Superphosphat und Chlorkalium, oder von Kalisalpeter mit Superphosphat können voraussichtlich und zum Theil erfahrungsmässig dabei gute Dienste leisten. Enthält der Sand reichlich Muschelreste, so kann auch ein Gemisch von schwefelsaurem Ammoniak, Dicalciumphosphat und Chlorkalium verwendet werden. Ueber die geeigneten Mengenverhältnisse müssen specielle Versuche entscheiden.

4. *Kalibedürftige Gewächse auf kaliarmem Boden und bei Ausfuhr der grösseren Menge von Kali.* —

a. *Tabak.* Bei der Cultur von Tabak werden in jedem Falle alle Bestandtheile der Blätter bleibend ausgeführt. Nach langdauernder Stallmistdüngung pflegen Böden, die ausschliesslich oder abwechselnd mit Wurzelgewächsen der Tabakcultur dienen, relativ sehr phosphorreich zu werden, daher Gerste nach Tabak so gute Erträge zu liefern pflegt. Aus demselben Grunde kann man aber in vielen Fällen auf schweren wie auf leichten Böden einen Theil der Stallmistdüngung durch stickstoff- und kalireiche mineralische Gemische ersetzen. Handelt es sich um feinere Tabaksorten, so wird sich Kalisalpeter wohl bezahlt machen. In jedem Falle ist er wohlfeiler, als eine äquivalente Menge von leicht löslichem Stickstoff und Kali im Stallmiste. Für gemeinere Sorten und bei niedrigen Tabakspreisen ist nach Chilikalisalpeter zu fragen, dem eine kleinere Menge von Chlorkalium zugesetzt werden kann. Ist Chilikalisalpeter mit erheblichem Kaligehalte nicht zu haben, so wird für Sandböden eine Herbstdüngung von Chlorkalium mit Aetzkalk anzurathen sein, im Frühjahre dann eine oder wiederholte Düngungen mit Chilisalpeter.

Eine praktische Kunstdüngung für Kali und solche Pflanzen, die so kalibedürftig sind wie der Tabak, eine Düngung nämlich, die für alle Böden und zur Zeit des Bedarfes selbst gegeben

---

* Sogen. Dünenkartoffeln gelten in Holland als die feinsten Speisekartoffeln. Wegen des nicht sehr grossen Ertrages und der kostspieligen Düngung stehen sie sehr hoch im Preise (5 *bis 7 Gulden der Hektoliter.*)

werden könnte, fehlt annoch. Hier wäre die richtige Stelle für den vom Vf. projectirten Kalitorf, für dessen wohlfeile Bereitung sowohl, als zweckmässige Anwendung indessen leider noch unzureichende Erfahrungen vorliegen.

Ein derartiges Düngemittel würde auch anzurathen sein, wo Tabak, wie dies überwiegend in Deutschland geschieht, im Wechselbau* angepflanzt wird, weil das Düngerbedürfniss des Tabaks ein grösseres ist, als das der mit ihm wechselnden Pflanzen, und also das Kali nicht gut zur Vorfrucht gegeben werden kann.

Nur wo Tabak — was nicht leicht der Fall sein wird — auf gegen starke Düngung so unempfindliche Pflanzen wie Raps oder Kuhkohl folgt, würde mit Vortheil das Chlorkalium im Voraus zu verwenden sein.

b. *Klee.* Auf Böden, auf welchen Klee häufig wiederkehren soll, aber mit der Zeit trotz guten Düngungsstandes in den Erträgen unsicher wird, sind Düngungen mit schwefelsaurer Kalimagnesia zu versuchen, was in der Weise geschehen kann, dass man den Stallmist, der zu einer der Vorfrüchte benutzt wird, mit diesem Salze vermischt. Handelt es sich um schweren Boden, der die ersten Anfänge der Kleemüdigkeit zeigt, so hat man eine Vertiefung der Ackerkrume anzustreben und den mit Sulfaten versetzten Stallmist zu irgend einer passenden Vorfrucht tiefer unterzupflügen. Da indessen neuerdings die Meinung an Verbreitung gewinnt, dass Wurzelparasiten ihren Antheil an der Kleemüdigkeit haben, so ist nicht immer auf einen directen und sicheren Erfolg zu rechnen.

c. *Kartoffeln.* Die Kartoffel, die beinahe unbeschadet ihres Erträgnisses nach sich selber gebaut werden kann, und in Gegenden, wo Brennereibetrieb, Stärkemehl- oder Traubenzuckerfabrication herrscht, auch thatsächlich sehr häufig auf dasselbe Feld wiederkehrt, bedarf natürlich sehr oft der Beidüngung, weil der Futterbau durch diese Specialisirung sehr in den Hintergrund gedrängt wird. Häufig wird dieser Zuschuss durch Abtrittdünger geleistet werden können; aber häufig müssen auch Gemische mineralischer Dünger zu Rathe gezogen werden. Das Zweckmässigste wird unter diesen Umständen gewöhnlich sein, Peruguano oder Chilisalpetersuperphosphat, allein daneben ist zu versuchen, ob Kali keinen Effect hat. Ist dies wohl der Fall, so wird die beste Form derselben sein, Chlorkalium im Herbste oder zum Getreide als Vorfrucht, bei Schädigung der Qualität hierdurch sind auch Präparate, wie Kalitorf, zu versuchen, für den Fall, dass solche zu entsprechenden Preisen mit der Zeit im Handel erscheinen sollten.

d. *Zuckerrüben.* Am bequemsten und natürlichsten gestaltet sich die Kaliversorgung der Zuckerrüben, selbst bei forcirtem Anbaue, wenn man die Rückstände der Zuckerfabrik auf die eine oder andere Weise auf die Felder zurückkehren lassen kann; aber häufig wird ein Deficit bleiben, weil man in seltenen Fällen gleichzeitig den Mist der mit Presslingen und ausgelaugten Schnitzeln gemästeten Thiere, den Scheideschlamm und die Rückstände der Melasse, ganz zu schweigen von den niemals zu verwerthenden Rückständen der Knochenkohlereinigung, auf alle die Felder, welche die Rüben geliefert haben, gleichmässig zurückgelangen lassen kann. Ist dann auch selbst Stallmist in Mengen, welche für die gewöhnlichen Formen des Fruchtwechsels genügen könnten, vorhanden, so ist doch in der Regel eine Aushülfe mit künstlichen Düngstoffen nöthig, und hierin muss auf allen Böden neben Phosphorsäure und Stickstoff mit der Zeit auch Kali seine Vertretung finden. Da nun aber Rübe auf Rübe schon der Nematoden und anderer Schädlinge wegen nur ausnahmsweise** gebaut wird, so wird die Düngung in der Form von Chlorkalium zu dem dazwischen angebauten Getreide zu geben sein, während dann Peruguano oder Gemische von Superphosphat mit mässigen Gaben von Chilikalisalpeter als Frühjahrsdüngung zur Rübe selber verabreicht werden können. Womöglich ist Scheideschlamm dazwischen zu verabreichen, auch um dem Rübenboden seinen Kalkgehalt zu erhalten.

5. *Das kaliarme Ackerland* im Allgemeinen bei Anbau von vielen Früchten, die sich empfindlich gegen die gewöhnlichen Stassfurter Salze zeigen, kann auch häufig indirect nach dem Heiden'schen Vorschlage mit Kali gedüngt werden, indem man die Wiesen, welche eher die weniger günstige Form der Kalidüngungen tragen, mit rohen Salzen düngt, und den so gewonnenen Stalldünger besonders für Rüben und Kartoffeln verwendet.

Alle die gemachten Vorschriften sind indessen nur wie Fingerzeige zu benutzen. Der denkende Landwirth wird sich mancherlei Modificationen von dem Vorgeschlagenen erlauben dürfen, wenn er nur über die locale Berechtigung derselben sich klar geworden ist. Natürlich kann es auch nur zum Vortheile gereichen, wenn er selber seinen Boden befragt, nicht dadurch, dass er sein Ackerland in unzählig viele Versuchsparcellen zersplittert, aber dadurch, dass er in kleinem Maasstabe neben dem für richtig gehaltenen kleinere Modificationen desselben auf genau vergleichenden Parcellen versucht, und wenn er dabei auf ein ganz vereinzeltes Resultat nicht allzu

---

* Ueber die Unterschiede des deutschen und holländischen Tabakbaues vergl. den Aufsatz über den letzteren im „Bad. landw. Wochenblatt" 1879.

** In der Betuwe zwischen Rhein und Waal (Insula Batavorum) geschieht dies übrigens nicht selten.

grosses Gewicht legt. Dabei ist es auch nöthig, dass die vergleichenden Parcellen einige Jahre hindurch in ihrem Verhalten geprüft werden. (Landw. Vers.-Stat. **26.** 321—351. März. [Juni.] 1880.] Wageningen.)

Vanillin aus Nelkenöl. Das Nelkenöl wird mit dem dreifachen Volumen Aether gemischt und die Flüssigkeit mit sehr verdünnter wässeriger Kalilauge geschüttelt. Die alkalische Lösung von gebildetem Eugenol wird vom Oele getrennt, angesäuert und mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers aus der getrennten Schicht behandelt man das Eugenol mit wasserfreier Essigsäure. Das entstandene Aceto-Eugenol oxydirt man mit einer warmen schwachen Lösung von Kaliumhypermanganat, filtrirt das Product, macht es leicht alkalisch, concentrirt, säuert an und schüttelt mit Aether, um das Vanillin auszuziehen. (The Drugist Circular; Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 163—164.)

Patente: W. J. MENZIES, St. Helens. *Apparat zum Mahlen und Sieben kaustischer Alkalien.* (E. P. 4274. 21. Oct. 1879.) — Derselbe, *Darstellung der kaustischen Alkalien.* Mischen der Carbonatlösung mit überschüssigem Aetzkalk in einem Gefäss mit doppeltem Boden unter Anwendung von Druck. (E. P. 3804. 22. Sept. 1879.) — G. MOYSAN, Champigneulles. *Verfahren zur Raffination von Schlacken in einem Rotirofen zur Herstellung von Schlackensteinen.* Erhitzen der Schlacken in einer Birne durch directe Feuerung; Vermischen mit 10—30 p. c. Eisengekrütze aus dem Schweissofen, Glasscherben u. dergl. (D. P. 10149. 30. Mai 1879.) — K. MÖLLER, Kupferhammer. Neuerungen an Apparaten zur *Filtration von Gasen und Dämpfen.* Kammern mit Filtern aus Geweben, Filz, Asbest, Schlackenwolle u. dergl. (D. P. 10451. 22. Januar 1879; Zusatzpatent zu 8806. 17. Juni 1879.) — K. u. TH. MÖLLER, Kupferhammer. *Verfahren der Reinigung von Fabrikabgängen, welche Arsen enthalten.* Abgangswässer aus Gerbereien, welche Schwefelarsen und Calcium zugleich enthalten werden durch Einleiten kohlensäurehaltiger Verbrennungsgase oder durch Salzsäure gefällt, dann mit Kalkhydrat versetzt. (D. P. 10462. 25. Febr. 1879.) — M. NAHNSEN, Leopoldshall. *Verarbeitung des Kainits.* (D. P. 10772. 26. Febr. 1880.) — W. F. NAST, Paris. *Apparat zur Gewinnung von Ammoniak aus Dünger und Harn.* Erhitzen mit Kalkmilch in einem rotirenden Kessel und Einleiten von überhitzten Dämpfen. (D. P. 10704. 11. Jan. 1880.) — PAULI, Mannheim. *Neuerung im Feuern von Sodaöfen.* (E. P. 3825. 23. Sept. 1879.) — E. PERGER, Wien. *Gewinnung der beim Rösten des Kaffees sich entwickelnden flüchtigen Producte und deren Verwendung zur Verbesserung von Kaffeesurrogaten und Extracten.* Condensation der Röstproducte und deren Verwendung nach weiterem Eindampfen. (D. P. 10519. 25. Nov. 1879.) — H. PROSCHWITZKY, Stettin. *Bereitung von schwefelsaurem Ammoniak* aus Lederabfällen. Destillation der Lederabfälle mit 4 Thln. Kalkstein aus Retorten. (D. P. 10957. 10. Febr. 1880.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 15. **Chemisches Central-Blatt.** 13. April 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

H. Kolbe, *Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie.* (Journ. prakt. Chem. **23.** 305—23. Mitte März. Leipzig.)

H. Schröder, *Erwiderung auf eine Bemerkung von W. Ramsay, und Nachweiss, dass die Volumen der Componenten einer flüssigen Verbindung in einfachem Verhältnisse stehen.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 15—21. 24. [5.] Jan. Carlsruhe.)

B. Brauner und **J. J. Watts,** Ueber die *specifischen Volumina der Oxyde.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 48—53. 24. Jan. [20. Dec. 1880.] Manchester. Owens College.)

H. Schröder, *Untersuchungen über die Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger ameisensaurer Salze.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 21—27. 24. [10.] Jan. Carlsruhe.)

2. Allgemeine Chemie.

Wilh. Ostwald, *Volumchemische Studien.* 3. Abhandl. (Journ. prakt. Chem. **23.** 209—27. 10. Febr. [Oct. 1880.) Dorpat.)

A. Potilitzin, Ueber *Reactionsgeschwindigkeiten und das chemische Vertheilungsgesetz.* In seiner früheren Mittheilung (**81.** 145) zeigte Vf., dass die gegenseitige Zersetzung zwischen Salzen — in wässeriger Lösung sowohl, wie bei Abwesenheit von Wasser — nicht im Sinne des Maximums der Wärmeentwickelung bis zu Ende geht, sondern blos bis zu einem gewissen Stadium, das gegeben ist durch die umgekehrte Reaction der Wärmeabsorption aus den benachbarten Massen. Diese Folgerung wird auch durch die Versuche der Zersetzung zwischen Haloidsalzen des Silbers und der Alkali- oder Erdalkalimetalle bestätigt. Lässt man z. B. eine bestimmte Menge AgBr (frisch gefällt und feucht) mit Lösungen von HCl, LiCl, NaCl, KCl, $CaCl_2$, $BaCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur vor Licht geschützt, in Berührung, so spielt sich doppelter Austausch zwischen den Salzen ab, begleitet von Wärmeabsorption, und schreitet desto weiter fort, je grösser die Menge des Chlorides ist. Bei Einwirkung von HCl auf AgBr in äquivalenten Mengenverhältnissen war

nach	4 Mal 24 Stunden	1,26 p. c. Br durch Cl ersetzt
nach	5 Mal 24 „	1,98 p. c. (?)
nach	12 Mal 24 „	1,82.

Bei Einwirkung äquivalenter Mengen LiCl waren

	nach 2 Mal	24 Stunden	2,20 p. c.
bei NaCl	nach 2 Mal	24 „	1,43 „
bei „	nach $6^1/_3$ Mal	24 „	2,07 „
bei KCl	nach 2 Mal	24 „	1 „
bei „	nach $6^1/_2$ Mal	24 „	1,46 „
bei $CaCl_2$	nach 3 Mal	24 „	1,69 „
bei $BaCl_2$	nach $6^3/_4$ Mal	24 „	3,06 „

Brom durch Chlor ersetzt.

C_3H_8O = 480 313 cal		$C_4H_{10}O$ = 636 706 cal	
C_3H_6O = 442 650 „		C_4H_8O = 600 128 „	
Differenz = 37 663 cal		Differenz = 36 578 cal.	
$C_5H_{12}O$ = 793 923 cal		$C_8H_{18}O$ = 126 2105 cal	
$C_5H_{10}O$ = 753 214 „		$C_8H_{16}O$ = 123 0040 „	
Differenz = 40 709 cal		Differenz = 32 065 cal.	

Die Zahlen stehen einander ziemlich nahe, ihre Differenz erreicht nirgends 1 p. c. Es kann somit die Differenz in der Verbrennungswärme beider Alkoholreihen als nahezu gleich 36 800 cal angenommen werden, was so ziemlich der Verbrennungswärme von 2 H entspricht. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 55—58. Febr. [8. Jan.])

Berthelot, Ueber die *thermische Bildung der pyrogenen Kohlenwasserstoffe.* Der Vf. hat nachgewiesen, dass Benzol aus Acetylen unter Entwickelung einer reichlichen Wärmemenge entsteht:

$$3C_4H_2 = C_{12}H_6 \text{ flüssig, entwickelt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +178{,}3 \text{ cal},$$

d. h. +59,4 cal für ein Aequivalent des polymerisirten Acetylens. Dies rührt daher, dass das Acetylen aus den Elementen unter Wärmeabsorption (—61,1) entsteht, welche beträchtlich grösser als die des Benzols (—5) ist. Nachdem Rechenberg neulich die Verbrennungswärme und die Bildungswärme des Naphtalins (—42), sowie des Anthracens (—115), welche Kohlenwasserstoffe ebenfalls durch Polymerisation des Acetylens entstehen, bestimmt hat, erschien es von Interesse, die Bildungswärme derselben aus Acetylen zu berechnen:

Nach diesen Zahlen entwickelt:

$$5C_4H_2 = C_{20}H_8 \text{ fest} + H_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +263{,}5 \text{ cal},$$

also + 52,7 cal für ein Aequivalent condensirtes Acetylen. Diese Zahl muss für das Naphtalinhydrür oder Pentacetylen $C_{20}H_{10}$ auf +57 cal erhöht werden nach den Zahlen (+21,1 und +22,8), welche der Vf. für die Bildung des Aethylen- und Propylenhydrürs aus Aethylen und Propylen erhalten hat.

Nach des Vf's. Versuchen bilden sich ferner das Anthracenhydrür oder Heptacetylen, sowie das Anthracen durch Condensation von 7 Mol. Acetylen. Nun entwickelt:

$$7C_4H_2 = C_{28}H_{10} \text{ (festes Anthracen)} + 2H_2 \quad . \quad . \quad +312{,}7 \text{ cal},$$

und folglich:

$$7C_4H_2 = C_{28}H_{14} \text{ fest} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +355 \text{ cal},$$

oder ungefähr +51 cal, wenn man dieselben Zahlen wie vorher für jedes auf das Anthracen fixirte H_2 zu Grunde legt; oder +54 cal, wenn man es vorzieht, einen Werth anzunehmen, welcher der Wärmemenge (+66,8) nahesteht, die bei der Umwandlung des Acetylens in Aethylenwasserstoff für Fixation von je $2H_2$ entwickelt wird.

Alle diese Zahlen stehen einander ziemlich nahe; ohne ihren absoluten Werth zu garantiren, erschien dem Vf. die Mittheilung desselben doch nicht ohne Interesse, da sie die effektive Synthese der pyrogenen Kohlenwasserstoffe aus Acetylen erklären und die näheren Beziehungen dieser Polyacetylene darthun.

Um besser zu übersehen, wie beträchtlich die Wärmeentwickelung bei der Condensation des Acetylens ist, genügt es darauf hinzuweisen, dass jedes Molekül Acetylen, welches in die Verbindung der pyrogenen Kohlenwasserstoffe eintritt, eine Wärmeentwickelung hervorbringt, ähnlich der, die der Wasserstoff veranlasst, wenn er sich mit Sauerstoff zu gasförmigem Wasser (+59 cal für O_2) oder mit Aethylen zu Aldehyd (+55,4) oder Essigsäure (+62,1 × 2 für O_4) verbindet. Ein so grosser Verlust an Energie erklärt, wie gesagt, die directe Synthese, sowie den relativen Sättigungszustand und die Stabilität der pyrogenen Kohlenwasserstoffe. (C. r. **92.** 266—67. [7.* Febr.])

Julius Thomsen, *Benzol und Dipropargyl. Bestätigung der Theorie bezüglich der Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe.* Im vorigen Jahre hat Vf. auf der Grundlage seiner eigenen Messungen der Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe und in Uebereinstimmung mit der Molecular- und Valenztheorie ein einfaches Gesetz bezüglich der Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe entwickelt, welches durch alle bis jetzt bekannten Thatsachen völlig bestätigt wird. (Ber. Chem. Ges. **13.** 1321—34). Die Wärmetönung bei der Bildung eines Kohlenwasserstoffs ist bekanntlich der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme seiner Bestandtheile und derjenigen der Verbindung. Bezeichnen wir die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs $C_n H_{2m}$ durch (C_n, H_{2m}); ferner die Verbrennungswärme durch $f.C_n H_{2m}$, dann resultirt erstere aus der Gleichung:

$$(C_n, H_{2m}) = n(C,O_2) + m(H_2,O) - f.C_n H_{2m}.$$

Da bei der Bildung dieser Verbindung aus m gasförmigen Molekülen nur 1 Molekül entsteht, so findet eine Contraction von (m — 1) Molekülen statt. Diese Contraction ist von einer äusseren Arbeit begleitet, die für jedes verschwindende Molecularvolum bei etwa 19° einer Wärmemenge von 580c entspricht. Wird demnach (m — 1) 580c von der nach obiger Formel berechneten Bildungswärme abgezogen, so resultirt die Bildungswärme bei constantem Volum; die in dieser Art berechneten Werthe sind diejenigen, welche in der folgenden Entwicklung als Bildungswärme der Verbindungen benutzt werden. Die folgende Tafel enthält die Werthe für die von mir bis jetzt untersuchten Kohlenwasserstoffe.

Name	Molekül	Verbrennungs-wärme	Bildungswärme	
			bei constantem Drucke	bei constantem Volumen
Methan . .	CH_4	213 530 c	20150 c	19570
Aethan . .	C_2H_6	373 330	25670	24510
Propan . .	C_3H_8	533 500	30820	29950
Aethylen . .	C_2H_4	334 800	— 4160	— 4740
Propylen . .	C_3H_6	495 200	+ 760	— 400
Acetylen . .	C_2H_2	310 570	—48290	—48290
Benzol . . .	C_6H_6	805 800	—18960	—20120

Die Untersuchungen des Vf.'s über das Benzol wurden erst nach der Publication der genannten Abhandlung durchgeführt. Das Aethan wurde aus Zinkäthyl und Wasser dargestellt; es war demnach Aethylwasserstoff; das Propan, aus Isopropyljodid und Zink mit 1 procentiger Chlorwasserstoffsäure dargestellt, war demnach Propylwasserstoff. Ferner wurde das Propylen aus Isopropyljodid und Kalihydrat bereitet. Nach dieser Bereitungsart werden dann Methan, Aethan und Propan völlig vergleichbare Körper, und ist eine mögliche Isomerie dadurch ausgeschlossen. Dieses ist nicht ohne Bedeutung, denn dadurch verschwindet jede Wirkung einer möglichen Ungleichheit der vier Kohlenstoffvalenzen auf die zu ziehenden Resultate (worüber später Näheres), und man kann demnach die Affinität des Wasserstoffes zum Kohlenstoff als constant annehmen.

Man würde sich nun sehr irren, wenn man aus der Bildungswärme des Methans, 19570 c, den Schluss ziehen würde, dass die Affinität des Wasserstoffes zum Kohlenstoffe $^1/_4$ 19570 c sei; denn die Vergasung des Kohlenstoffes bindet eine gewisse Wärmemenge. Bezeichnen wir mit d diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um ein Atom Kohlenstoff in den gasförmigen dissociirten Zustand zu versetzen, dann wird

$$19570c + d = 4ch$$

die Affinität der vier Wasserstoffatome zum Kohlenstoffe ausdrücken.

Um den Werth d, die Dissociationswärme eines Kohlenstoffatomes zu finden, vergleicht Vf. die Bildungswärme des Kohlenoxydes und der Kohlensäure. Auch hier setzt Vf. die Affinität des Kohlenstoffes zum Sauerstoffe als constant; d. h. die Wärmetönung bei der Bildung der Kohlensäure aus gasförmigem Kohlenstoffe und Sauerstoffe als doppelt so gross, wie diejenige des Kohlenoxydes. Es ist dieses das einfachste Verhältniss. Sollte ein anderes Verhältniss sich später als wahrscheinlicher herausstellen, so wird dieses die zu ziehenden Schlüsse bezüglich der Kohlenwasserstoffe nicht ändern, wie Vf. es a. a. O. näher besprochen hat.

Indem die Verbrennungswärme des Kohlenoxydes als 68080 c bei constantem Drucke gefunden wurde, und indem für Kohlensäure die von Favre und Silbermann bestimmte Bildungswärme 96960 c für amorphen Kohlenstoff benutzt wird, ist

$$(C, O) = d + 28880\,c = d + co$$
$$(C, O_2) = d + 96960\,c = d + 2.co,$$

wenn co die Affinität eines Sauerstoffatomes für Kohlenstoff bezeichnet. Aus diesen beiden Gleichungen resultirt nun:

$$d = 39200\,c.$$

Wird nun zu der in der oben stehenden Tafel enthaltenen Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe für jedes Kohlenstoffatom 39200 c, d. h. die Dissociationswärme des Kohlenstoffes, hinzuaddirt, dann resultiren folgende Werthe für

CH_4	58770 c	=	4,14692 c
C_2H_6	102910	=	7,14701
C_3H_8	147550	=	10,14755
C_2H_4	73660	=	5,14732
C_3H_6	117200	=	8,14650
C_2H_2	30110	=	2,15055
C_6H_6	215080	=	15,14339.

Die Wärmetönung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe bei constantem Volumen aus gasförmigem Kohlenstoffe und Wasserstoffe wird demnach ein Multiplum einer constanten Grösse, etwa 14700 c.

Bezeichnen wir diese gemeinschaftliche Constante mit r, dann wird für:

CH_4	$4r = 4ch$
$H_3C—CH_3$	$7r = 6ch + v_1$
$H_3C—CH_2—CH_3$	$10r = 8ch + 2v_1$
$H_2C═CH_2$	$5r = 4ch + v_2$
$H_3C—CH═CH_2$	$8r = 6ch + v_1 + v_2$
$HC≡CH$	$2r = 2ch + v_3$,

indem ch die Affinität eines Kohlenstoffatomes zum Wasserstoffatome bezeichnet, und v_1, v_2 und v_3 die Wärmetönung bei der Bindung zweier Kohlenstoffatome durch 1, 2 nnd 3 Valenzen. Man erhält alsdann folgende allgemeine Resultate:

1. Die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt dieselbe Wärmemenge, wie die Bindung eines Wasserstoffatomes zum Kohlenstoffatome.

2. Die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt dieselbe Wärmetönung, wie die einfache Bindung.

3. Die dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt keine Wärmetönung.

4. Die Wärmetönung bei der Bildung eines Kohlenstoffes, $C_n H_{2m}$, aus amorphem Kohlenstoffe und gasförmigem Wasserstoffe bei constantem Volumen lässt sich nach der Formel:

$$(C_n, H_{2m}) = -nd + (2m + x + y)r$$

berechnen, indem x und y die Anzahl der einfachen und doppelten Valenzen bezeichnet, oder indem man für d und r die gefundenen Werthe benutzt:

$$(1) \qquad (C_m, H_{2m}) = -n.39200\,c + (2m + x + y)\ 14700\,c.$$

5. Die Verbrennungswärme des Kohlenwasserstoffes $C_n H_{2m}$ bei constantem Drucke wird

$$f.C_nH_{2m} = n(C, O_2) + m(H_2, O) - (C_n, H_{2m}) - (m-1)\ 580\,c,$$

oder indem man für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes bezugsweise 96960 c und 68360 c benutzt:

$$(2) \qquad f.C_nH_{2m} = n.136160\,c + m.38380 - (x + y)\ 14700 + 580\,c.$$

6. Die constante Differenz zwischen der Verbrennungswärme zweier benachbarter Glieder einer homologen Gruppe von Kohlenwasserstoffen wird demnach 159 840 c.

Nach der Formel (2), deren Resultate selbstverständlich unabhängig von der benutzten Verbrennungswärme des Kohlenstoffes werden, berechnen sich folgende Werthe der Verbrennungswärme für die untersuchten Verbindungen:

	Berechnet	Gefunden
CH_4	213500 c	213530 c
C_2H_6	373340	373330
C_3H_8	533180	533500
C_2H_4	334960	334800
C_3H_6	494800	495200
C_2H_2	311280	310570

Durch die Formeln (1) oder (2) kann man die Wahrscheinlichkeit der für die Kohlenwasserstoffe angenommenen Constitution untersuchen. Verf. hat nach dieser Methode

die gewöhnlich angenommene *Constitution des Benzols* einer Prüfung unterworfen. Nach derselben sollte Benzol 3 zweifache und 3 einfache Bindungen der Kohlenstoffatome enthalten; dieser Annahme entspricht eine Verbrennungswärme, indem x = y = 3 ist:

$$f.C_6H_6 = 6.136160\,c + 2.38380\,c - 6.14700\,c + 580\,c.$$

Demnach sollte die Verbrennungswärme des Benzols 844 480 c betragen; seine publicirten Versuche (siehe oben) geben aber den Werth 805 800 c, d. h. einen um 38 680 c geringeren Werth. Denkt man sich aber die 18 Valenzen der 6 Kohlenstoffatome als 9 einfache Bindungen befriedigt, wodurch jedes Kohlenstoffatom durch 3 andere gebunden wird, so würde die Verbrennungswärme, indem x = 9 und y = 0 ist, folgenden Werth erhalten:

$$f.C_6H_6 = 6.136\,160\,c + 3.38380\,c - 9.14700\,c + 580\,c$$

oder 800 380 c. Der beobachtete Werth weicht alsdann nur um 5420 c oder etwa $^1/_2$ p. c. vom berechneten ab, während die Abweichung für die Annahme der drei doppelten Bindungen 38680 beträgt oder 7 Mal so gross wird. Er hat hieraus geschlossen, dass das Benzol keine doppelten Bindungen enthalte, sondern 9 einfache Bindungen.

Um eine fernere Prüfung seiner Theorie zu erhalten, war es seine Absicht, die Verbrennungswärme des mit dem Benzol isomeren *Dipropargyls* zu untersuchen. Unterdessen haben Berthelot und Ogier im letzten Hefte Untersuchungen über diesen Körper veröffentlicht (S. 1). Obgleich die erhaltenen Werthe nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen können, da die Verbrennung der Körper ziemlich unvollständig war, und beim Dipropargyl sich Kohlenstoff im Calorimeter ausgeschieden hatte, so will Vf. doch die Werthe vom Standpunkte seiner Theorie aus näher prüfen. Das Dipropargyl hat nach der allgemeinen Annahme die folgende Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH\equiv CH \\ | \\ CH_2-CH\equiv CH. \end{array}$$

Der Kohlenwasserstoff C_6H_6 enthält demnach 3 einfache und 2 dreifache Bindungen. Die letzteren sind nach dem oben Entwickelten ohne Einfluss auf die Bildungswärme, und in der Formel (2), welche die Verbrennungswärme angiebt, ist demnach x = 3, y = 0 zu setzen, denn es sind hier keine doppelten Bindungen. Es ist demnach:

für Dipropargyl $x + y = 2$
für Benzol $x + y = 9$,

und die Verbrennungswärme des mit dem Benzol isomeren Dipropargyls sollte demnach um (9—3) 14700 c oder um 88200 c grösser sein, als diejenige des Benzols. Nun finden Berthelot und Ogier die Verbrennungswärme für Benzol und Dipropargyl beziehungsweise 776 000 c und 853 600 c; die Differenz dieser beiden Werthe beträgt demnach 77600 c. Diese Differenz nähert sich derjenigen, welche Vf. aus der Formel (2) berechnet hat, nämlich 88200 c; der Unterschied beträgt etwas über 1 p. c. der Verbrennungswärme, und eine grössere Uebereinstimmung kann man wegen der Art der Verbrennung im Berthelot'schen Explosionsapparate nicht erwarten. Wahrscheinlich sind die von Berthelot und Ogier gefundenen Werthe zu klein; denn ihre Bestimmung der Verbrennungswärme des Benzols fällt um etwa $3^1/_2$ p. c. niedriger aus, als die des Vf's. Da aber ihre Messungen wahrscheinlich mit einem constanten Fehler behaftet sind, kann doch die Differenz wohl einigermaassen der Wahrheit entsprechen.

Die aus der Theorie des Vf.'s folgende grosse Differenz in der Verbrennungswärme der isomeren Kohlenwasserstoffe, Benzol und Dipropargyl wird demnach durch die genannten Versuche von Berthelot und Ogier bestätigt, und Th. betrachtet diese Thatsache als eine sehr bedeutende Stütze für seine Theorie. Eine genaue Messung der Verbrennungswärme des Dipropargyls hofft er binnen einigen Wochen durchführen zu können. (Journ. prakt. Chem. **23**. 157—63. Ende Jan. [Dec. 1880.] Kopenhagen, vom Verf. mitgetheilt.)

4. Organische Chemie.

Richard Friedrich, Ueber die *trockne Destillation von dichloressigsaurem Kalium.* Nach Kekulé entstehen beim Erhitzen von trocknen krystallwasserhaltigen Salzen der Monochloressigsäure auf 110°—120° Chlormetall, Glykolsäure und Glykolid. Hiernach war zu vermuthen, dass bei der Destillation von trocknem dichloressigsaurem Kalium ein gechlortes Glykolid entstehen würde. Es wurden deshalb 5 g des Salzes erhitzt, das ent-

weichende Gas aufgefangen und die flüssigen Destillationsproducte in einer Vorlage condensirt. Der Rückstand bestand nur aus Chlorkalium und Kohle und enthielt weder ein organisch saures, noch kohlensaures, noch oxalsaures Salz. Die Flüssigkeit in der Vorlage bestand fast nur aus freier Dichloressigsäure. Zur Rückbildung derselben mussten also nothwendig zwei Moleküle des Kaliumsalzes unter Abscheidung von zwei Molekülen Chlorkalium in Reaction getreten sein nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{c} CHCl_2 \\ | \\ COOK \end{array} + \begin{array}{c} CHCl_2 \\ | \\ COOK \end{array} = \begin{array}{c} CHCl_2 \\ | \\ COOH \end{array} + 2KCl + \begin{array}{c} C\equiv \\ | \\ COO- \end{array} .$$

Da sich ferner Kohlenstoff als solcher abgeschieden hatte, war es unwahrscheinlich, dass sich der Rest C—COO in 2CO umgewandelt habe. In der That wurde das Gas bis auf minimale Spuren von Barytwasser zurückgehalten und gab mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung keine Fällung. Für den Verlauf der Reaction nach der Gleichung:

$$2CHCl_2.CO.OK = 2KCl + CHCl_2.CO.OH + C + CO_2$$

sprechen auch ausser der Unmöglichkeit, andere als die erwähnten Producte zu finden, die Quantitäten des erhaltenen Destillates und des Rückstandes, welche den theoretischen nahe kamen.

Von Interesse erscheint es, einen analogen Versuch mit trocknem trichloressigsaurem Salze anzustellen, da hier wegen völligen Mangels an Wasserstoff die Bildung einer Säure überhaupt unmöglich ist. Vielleicht gelingt hierbei die Bildung eines Glykolides oder, was wahrscheinlicher, die eines Hexachloracetons. (Lieb. Ann. **206.** 254—56. 15. Jan.)

Saundert, *Darstellung reiner Oelsäure.* Eine Lösung von 10 Pfd. spanischer Seife in 20 Pfd. kochendem Wasser wird mit 10 Unzen Schwefelsäure vermischt und erhitzt, bis die abgeschiedenen Fettsäuren an der Oberfläche eine klare Schicht bilden. Diese giesst man ab, wäscht mit 5 Pfd. Wasser, decantirt wieder und löst nun in den Fettsäuren unter gelinder Erwärmung 4 Unzen Bleioxyd. Diese Solution wird in 5 Pfund warmen Alkohol gegossen, wodurch ein Niederschlag von margarinsaurem Bleioxyd entsteht, während ölsaures Bleioxyd und freie Oelsäure in Auflösung bleiben. Nach 24 Stdn. wird filtrirt und das Filtrat mit einer Unze Salzsäure gemischt. Dann wäscht man 2 Mal mit 10 Pfd. Wasser die ausgeschiedene Säure und decantirt dieselbe. Die Ausbeute beträgt etwa $2^1/_2$ Pfd. (The Pharm. Journ. and Transact. 1880. 113; Arch. Pharm. [2.] **18.** 157.)

Alexius Schirokoff, Ueber die *β-Dipropyl- und β-Diäthyläthylenmilchsäure* und über die *Oxydation des Allyldimethylcarbinols und Diallylcarbinols mittels Kaliumpermanganat.* (Journ. prakt. Chem. **23.** 196—208. Ende Jan. Kasan; C.-Bl. 1880. 116.)

Rudolf Fittig, *Untersuchungen über die ungesättigten Säuren.* IV. Thl. Die Mittheilungen, welche der Vf. unter diesem Titel macht, sind im Wesentlichen Ergänzungen früher publicirter Arbeiten: I. Weitere Beiträge zur Kenntniss der Citra- und Mesaconsäure von **Paul Krusemark.** — II. Ueber Atrolactinsäure, Phenylmilchsäure und Atroglycerinsäure, von **Hermann Kast.** — III. Ueber die Isatropasäure, von **Rud, Fittig,** (Lieb. Ann. **206.** 1—67. 15. Jan. [Oct.] Strassburg.)

Carl Bischoff, Ueber *zwei Homologe der Acetopropionsäure.* Von den homologen Ketonsäuren:

I. $CH_3.CO.CO.COOH$: Acetameisensäure oder Brenztraubensäure.

II. $CH_3.CO.CH_2.COOH$: Acetessigsäure.

III. 1. $\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3.CO \end{array} > CH.COOH.$ α-
2. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH$ β- } Acetopropionsäure.

IV. 1. $\begin{array}{l} CH_3.CO \\ CH_3.CH_2 \end{array} > CH_2.COOH$ α-
2. $\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3.CO \end{array} > CH.COOH$ β- } Acetobuttersäure.
3. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ γ-

4. $\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \\ CH_3.CO - C.COOH \\ CH_3 \diagup \end{array}$ α-
5. $\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3.CO.CH_2 \end{array} > CH.COOH$ β- } Acetoisobutttersäure

sind bis jetzt nur bekannt das erste Glied der Reihe, die Brenztraubensäure, und das dritte Glied, die β-Acetopropionsäure oder Lävulinsäure. Von den übrigen ist die Acetessigsäure, die α-Acetopropionsäure, dann IV. 1. die α-Acetobuttersäure, und IV. 4. die Acetoisobuttersäure als existenzfähig nach den gemachten Erfahrungen wohl kaum zu betrachten, dagegen sind die Aethylester der Säuren als Alkylsubstitutionsproducte des Acetessigesters wohl bekannt und führen als solche die Namen: Methyl-, Aethyl- und Dimethylacetessigester. Was endlich die drei anderen Acetobuttersäuren betrifft, so war es höchst wahrscheinlich, dass dieselben nach bekannten Methoden dargestellt werden können. —

Der Vf. hat auf Veranlassung von WISLICENUS zunächst die beiden Säuren IV. 5. und IV. 2. in grösserer Menge darzustellen versucht, was nach den folgenden Gleichungen gelang:

I. *β-Methylacetsuccinsäureester* lieferte die β-Acetoisobuttersäure oder α-Methylacetopropionsäure:

$$\begin{array}{l} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ CH.CO.CH_3 \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + 3KOH = 2C_2H_5.OH + \begin{array}{c} K_2CO_3 \\ + \end{array} + \begin{array}{l} CH_2.CO.CH_3 \\ | \\ CH.CH_3 \\ | \\ CO.OK \end{array}$$

und II. *α-Methylacetsuccinsäureester* die β-Acetobuttersäure oder β-Methylacetopropionsäure:

$$\begin{array}{l} CO.O.C_2H_5 \\ | \\ C{<}\begin{array}{l} CH_3 \\ CO.CH_3 \end{array} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.O.C_2H_5 \end{array} + 3KOH = 2C_2H_5.OH + \begin{array}{c} K_2CO_3 \\ + \end{array} + \begin{array}{l} CH{<}\begin{array}{l} CH_3 \\ CO.CH_3 \end{array} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OK. \end{array}$$

Die *β-Acetoisobuttersäure* oder *α-Methyl-β-acetopropionsäure* stellt eine farblose, schwer bewegliche, bei 247—248° (uncorr.) siedende Flüssigkeit von eigenthümlich süsslichem, dem der Acetopropionsäure sehr ähnlichem Geruche dar, welche in einer Kältemischung nicht erstarrt, sondern nur dickflüssig wird; sie zieht aus der Luft begierig Wasser an, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; ihre wässerige Lösung zersetzt kohlensaure Salze. Es wurden von ihr dargestellt der Aethylester und das Zinksalz.

Die *β-Acetobuttersäure* oder *β-Methylacetopropionsäure* ist ebenfalls eine schwer bewegliche Flüssigkeit, die bei —12° zu einer blätterig-krystallinischen Masse erstarrt, jedoch noch unter 0° wieder in den flüssigen Zustand übergeht; sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, zieht an der Luft begierig Wasser an und zersetzt sich unter Gelbfärbung auch in geschlossenen Gefässen nach einiger Zeit. Sie zersetzt leicht alle Carbonate und bildet nur lösliche Salze. Dargestellt wurden das Zinksalz, das Silbersalz und der Aethylester.

Es war nun von Interesse, die Oxydationsvorgänge der beiden Säuren zu studiren, wobei es sich namentlich darum handelte, ob die Ketonsäuren der POPOFF'schen Regel über die Oxydation der Ketone folgen, oder abweichend von diesen, sich der Acetopropionsäure analog verhalten würden (vergl. v. GROTE und TOLLENS, Ueber die Oxydation der Lävulinsäure), welche mit Salpetersäure: Kohlensäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure giebt (s. TOLLENS in einer der nächsten Nummern). Da die beiden Säuren sich nun dadurch von einander unterscheiden, dass das Methyl bei der einen in der α-, bei der anderen in der β-Stellung sich befindet, dieser Unterschied aber wegfällt, wenn statt der Acetylgruppe ebenfalls eine Carboxylhydratgruppe eintritt, so müssen sie voraussichtlich ein und dieselbe Methylbernsteinsäure oder Brenzweinsäure geben.

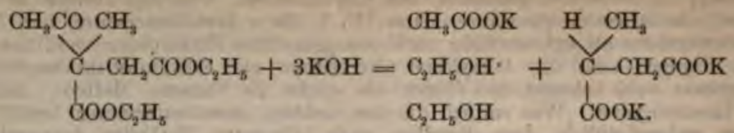
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2.CO \end{array}{>}CH.COOH + 4O = \begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \end{array}{>}CH.CH_2.COOH$$

und

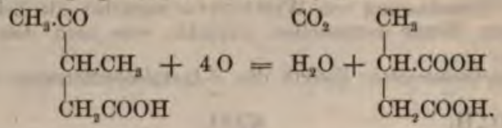
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3.CO.CH_2 \end{array}{>}CH.COOH + 4O = COOH.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array}{>}CH.COOH.$$

Die Versuche haben diese Annahme bestätigt und die Zahl der Synthesen der Brenzweinsäure aus dem Acetessigester auf die Zahl von vier gebracht. Brenzweinsäure wird nämlich gebildet:

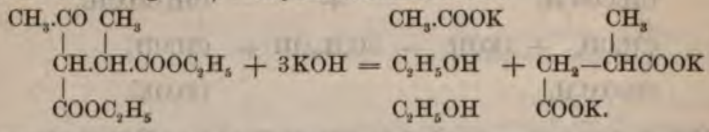
1. Aus α-Methylacetsuccinsäureester mit concentrirtem Alkali:



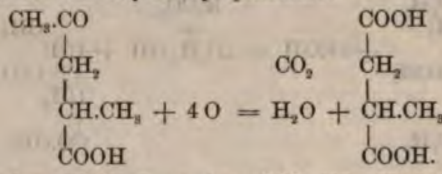
2. Aus β-Methylacetopropionsäure bei der Oxydation:



3. Durch Verseifung der β-Methylacetsuccinsäureester:



4. Durch Oxydation der α-Methylacetopropionsäure:



(Inaugural-Dissert. Würzburg 1880; Lieb. Ann. **206.** 313—37. 9. Febr. Würzburg.)

Eugen Frank, *Synthese der Glycerinsäure durch Vermittelung der Monochlormilchsäure.* Glycerinsäure, β-Jodpropionsäure, Hydracrylsäure und Acrylsäure sind bekanntlich genetisch sehr nahe verwandte Körper, welche namentlich betreffs der Ursache ihrer sauren Natur von analoger Constitution sein müssen. Allgemein als Carboxylverbindungen wie andere einbasische Säuren aufgefasst, wurden ihnen von Wislicenus (Lieb. Annal. **166.** 44) andere Constitutionsformeln, allerdings mit ausdrücklicher Hervorhebung des hypothetischen Characters derselben, beigelegt. Veranlassung dazu war die Verschiedenheit in den Eigenschaften der aus Aethylencyanhydrin dargestellten Aethylenmilchsäure und der Hydracrylsäure, welche Wislicenus veranlassten, der letzteren eine andere als die der ersteren zukommende Constitutionsformel zu ertheilen. Gegen diese Hypothesen vertheidigte Tollens (Lieb. Ann. **167.** 257) die ältere Auffassung genannter Säuren als Carboxylverbindungen, und Erlenmeyer (Lieb. Ann. **191.** 261) wies nach, dass bei der Zersetzung von Aethylenhydratcyanür mit wässeriger Salzsäure nur Hydracrylsäure entstehe, und auch Wislicenus (Ber. Chem. Ges. **8.** 1206) hatte gleichzeitig das Auftreten der letzteren in geringen Mengen bei Behandlung von Aethylenhydratcyanür mit wässerigem Alkali beobachtet.

Es ist danach, so sehr die Metamorphosen des Aethylenhydratcyanürs und der Glycerinsäure auch noch eingehendere Untersuchung verlangen, kaum mehr zu bezweifeln, dass die von Wislicenus aufgestellte Hypothese aufzugeben ist und die genannten Säuren als Carboxylverbindungen aufzufassen sind. Dabei bleibt es immerhin wichtig, den von Erlenmeyer für die Hydracrylsäure gelieferten Nachweis auch auf die übrigen Glieder der Gruppe auszudehnen.

Wislicenus beauftragte den Vf. daher, die Synthese der Glycerinsäure in dieser Richtung nach folgendem Programme zu versuchen. Es war zunächst Monochloraldehyd darzustellen; dieser durch Blausäure in Chloräthylidenhydratcyanür überzuführen, letzteres durch wässerige Säuren in β-Chloräthylidenhydratcarbonsäure oder Monochlormilchsäure zu verwandeln und aus letzterer durch Silberoxyd die β-Hydroxyäthylidenhydratcarbonsäure zu bereiten und ihrerseits mit der Glycerinsäure zu vergleichen. Diese Umwandlung hat Vf. ausgeführt. Er beschreibt zunächst die Darstellung der Monochlormilchsäure aus Chloraldehyd. Dieselbe ist vollkommen farblos, krystallisirt ausgezeichnet leicht in untereinander verwachsenen, flächenreichen schiefen Prismen, schmilzt bei 71° und

destillirt weder für sich noch mit den Dämpfen des Wassers. In Weingeist, Aether und Wasser ist sie ausserordentlich leicht löslich, zerfliesst aber an der Luft nicht. Ihre Lösung reagirt und schmeckt stark sauer. Es wurde das Ca-, Zn-, M-, Cu-, sowie der Methyl- und Aethylester dargestellt. Die Säure erwies sich als identisch mit der von v. RICHTER dargestellten, dagegen darf vermuthet werden, dass die Säure WERIGO's und MELIKOFF's eine isomere, wahrscheinlich $CH_2OH-CHCl-COOH$ oder α-Chlor—β-Oxypropionsäure ist, wogegen die des Vf.'s aus der Art ihres Aufbaues β-Chlor—α-Oxypropionsäure: $CH_2Cl-CHOH-COOH$ sein würde. Die Ueberführung in Glycerinsäure durch Silberoxyd vollzog sich glatt und vollständig, und die Identität der hierbei entstehenden Säure mit der durch Oxydation des Glycerins erhaltenen ist als vollständig nachgewiesen zu betrachten. (Inaug.-Diss. Würzburg. 1880; LIEB. Annal. **206.** 338—51. 9. Febr. Würzburg.)

Max Guthzeit, Ueber *Cetylacetessigester, Cetyl- und Dicetylmalonsäure und ihre Zersetzungsproducte: Cetyl- und Dicetylessigsäure.* Die Synthesen der Octyl- und Dioctylessigsäure, über welche der Vf. in einer früheren Abhandlung (**80.** 648) berichtet hat, hatten im Allgemeinen die gehegten Erwartungen erfüllt, und es schien daher nicht uninteressant, auch noch die cetylsubstituirten Acetessigester in den Bereich der Untersuchung zu ziehen, da vielleicht die auf diesem Wege zu erwartende Cetylessigsäure mit der Stearinsäure identisch sein konnte. Die Ausführung dieser Versuche hat nun folgendes Resultat ergeben:

1. Die Einführung der Cetylgruppe in den Acetessigester ist zwar noch möglich und durch die erhaltene Cetylessigsäure nachgewiesen, allein der Verlauf der Reactionen geht weder so glatt, noch so leicht vor sich, wie die Einführung kohlenstoffärmerer Reste in das Acetessigestermolekül. — 2. Die Substitution eines oder beider Wasserstoffatome des Malonsäureesters durch Cetyl gelingt bedeutend leichter und bietet das Verhalten der cetylmalonsauren Salze eine bequemere Reinigungsmethode. — 3. Cetyl- und Dicetylmalonsäure spalten sich beim Erhitzen quantitativ in Kohlensäure und die entsprechenden cetylsubstituirten Essigsäuren. — 4. Die Cetylessigsäure ist nicht, wie ursprünglich vermuthet wurde, mit der Stearinsäure der Fette identisch, sondern ein neues Isomeres. Während die Stearinsäure bei 69,5—70° schmilzt, liegt der Schmelzp. der Cetylessigsäure zwischen 63 und 64°, derjenige der Isostearinsäure oder Dioctylessigsäure dagegen bei 38,5°. — 5. Auffallender Weise stimmt der Schmelzp. der Dicetylessigsäure, $CH(C_{16}H_{33})_2.CO.OH$, mit dem der Stearinsäure überein. (Inaug.-Dissert. Würzburg 1880; LIEB. Ann. **206.** 351—67. 9. Febr. Würzburg.)

A. Riche und **A. Remont,** Ueber *Scillin.* So nennen die Vff. einen neuerdings von ihnen in der Zwiebel von Scilla maritima aufgefundenen stickstofffreien Körper, welcher mit löslichem Stärkemehl, dem Gummi und Inulin zu vergleichen ist, und welchen sie so benannten im Gegensatze zu dem bitteren, giftigen *Scillitin,* welches die Scilla ausserdem enthält. Dieses Scillin verwandelt sich leicht in Zucker durch die Säuren und möglicherweise auch durch die Diastase oder ein analoges, in der Pflanze enthaltenes Ferment. Dieser leichte Uebergang von Scillin in Lävulose erklärt, warum man davon sehr wenig in dem trockenen Pulver findet, und der Zucker darin vorherrscht. Die Vff. beschreiben die Darstellung und Reinigung der Substanz, sowie die Reactionen derselben. Die Analyse ergab: 42,90 C und 6,46 H, welche Zahlen zwar nicht mit der Formel $C_6H_{10}O_5$ übereinstimmen, doch glauben sie die Ursache hiervon in dem Vorhandensein einer geringen Menge fremder Stoffe erblicken zu müssen. In concentrirter Lösung wird das Scillin durch Barytwasser gefällt unter Bildung der unlöslichen Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2BaO$. (Vergleiche Scillaïn **80.** 37.) (Journ. Pharm. Chim. [5.] **2.** 291; Arch. Pharm. [3.] **18.** 60—61.)

A. v. Grote, E. A. Kehrer und **B. Tollens,** *Darstellung und Eigenschaften der Lävulinsäure.* Seit ihren früheren Mittheilungen (**74.** 758 und **75.** 151) haben die Vff. einerseits gesucht, die Art der Darstellung der Lävulinsäure aus Rohrzucker zu vereinfachen und andererseits sich bemüht, die schon früher berührte und nicht bestimmt beantwortete Frage, ob von den Componenten des Rohrzuckers, der Dextrose und der Lävulose, es ausschliesslich die letztere ist, aus welcher die Säure sich bildet, oder ob auch Dextrose zu ihrer Bildung beiträgt, zu beantworten. Ein Theil der erhaltenen Resultate ist schon früher (**77.** 707) mitgetheilt worden, ein anderer aber erst neuerdings gewonnen (KEHRER, Inauguraldissertation, Göttingen 1880). Die Vff. geben eine ausführliche Beschreibung der Darstellung dieser Säure aus Rohrzucker und zwar sowohl unter Anwendung von Schwefelsäure, als auch, wie CONRAD empfiehlt, von Salzsäure. Aus den mitgetheilten Resultaten ergiebt sich, dass die Ausbeute nach der CONRAD'schen Methode zwar etwas geringer gefunden wurde, als dieser angiebt, aber doch etwas grösser als nach der Schwefelsäuremethode; dagegen ist zu bemerken, dass nach der letzteren eine weniger gefärbte Säure erhalten wird, als nach der ersteren. Die Vff. haben die Säure analysirt und die Formel: $C_5H_8O_3$ bestätigt gefunden; Schmelzp.: 31—31²/₃°. Es wurde dargestellt das Ca-, Ag-, Na-, Cu-, Ba-, Mg-, Cd-, Ni-Salz, sowie der Methylester $C_5H_7O_3.CH_3$,

Siedep.: 191—191,5° bei 743 mm Druck, nicht corr.; der Aethylester $C_5H_7O_3.C_2H_5$, Siedep.: 200—201° bei 756 mm Druck, corr. 205,2°; der Propylester $C_5H_7O_3.C_3H_7$, Siedep.: 215—216°, nicht corr. Folgendes ist eine Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften dieser drei Ester und zugleich der von CONRAD und KITTLER (**79.** 131) für die freie Lävulinsäure (oder β-Acetopropionsäure) gefundenen:

	Freie Säure	Methylester	Aethylester	Propylester
Siedepunkt . . .	239°	191,5°	200,5°	215,5°
Spec. Gewicht bei 0° .	1,135 bei 15°	1,0684	1,0325	1,0103
„ „ „ 20° .		1,0519	1,0156	0,9937
Brechungsindex . .	1,4449 u. 1,4452	1,4240	1,4234	1,4270

Die spec. Gewichte sind auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen; die Vff. geben aber auch noch eine Zusammenstellung der bei 20° bestimmten spec. Gewichte auf Wasser von 4° und im luftleeren Raume nach der von BRÜHL gegebenen Anweisung reducirt. (LIEB. Ann. **206**. 207—225. 15. Jan. 1881. [Sep. 1880.] Göttingen.)

Beiträge zur Kenntniss des Chlorophylls,

von

ROBERT SACHSSE.

Nachtrag.

In meiner letzten Arbeit habe ich über einige Resultate berichtet, welche ich bei der Oxydation des Phyllocyanins mit übermangansaurem Kali erhielt. Neuere Versuche, die ich im Folgenden mittheilen werde, haben jene ersten Resultate theils bestätigt, theils erweitert.

Schüttelt man die nach dem Abdestilliren der früher (S. 188) erwähnten flüchtigen Säuren übrig bleibende saure Flüssigkeit mit etwas Aether, so geht an diesen noch eine geringe Substanzmenge über, die beim Abdestilliren des Aethers als schmierige, sauer reagirende Masse zurückbleibt. Der relativ grösste Theil derselben ist in Wasser löslich und lässt sich in ein amorphes Barytsalz verwandeln. Es ist also ausser den mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Säuren noch eine schwerer flüchtige, in Wasser und in Aether lösliche Säure vorhanden.

In den wässerigen schwefelsauren Rückständen, die nach der Abscheidung der flüchtigen oder in Aether löslichen Säuren bleibt, lässt sich mit Leichtigkeit Oxalsäure nachweisen. Die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kali neutralisirt und auf dem Wasserbade concentrirt. Hierbei krystallisiren natürlich wesentlich aus schwefelsaurem Kali bestehende Massen aus, deren Abscheidung durch Zusatz von Weingeist befördert wird. Zur Gewinnung der Oxalsäure werden diese krystallinischen Massen in Wasser gelöst, die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Chlorbarium ausgefällt. Das Filtrat des schwefelsauren Baryts wird ammoniakalisch und essigsauer gemacht, wobei eine reichliche Ausscheidung erfolgt, die nach ihrem Bariumgehalte — das bei 100° getrocknete Salz ergab 57,3, 57,1, 56,8 p. c. Ba — sowie nach sonstigen Eigenschaften nur für oxalsauren Baryt gehalten werden kann. Die Formel dieses Salzes ist bei 100° getrocknet, $BaC_2O_4 + H_2O$, und verlangt dem entsprechend nur 56,4 p. c. Ba. Der höhere Werth der gefundenen Zahlen erklärt sich indess leicht dadurch, dass

entweder beim Trocknen bei 100° doch ein geringer Verlust an Krystallwasser stattfindet, oder aber durch eine Beimengung des Salzes $BaC_2O_4 + {}^1/_2 H_2O$.

Ausser der Oxalsäure ist aber in den wässerigen schwefelsauren Rückständen noch eine zweite Säure vorhanden, die sich zunächst durch ihr Verhalten gegen Metallsalze bemerkbar macht. Ihre Abscheidung aus den Oxydationsproducten des übermangansauren Kalis ist indess deshalb schwierig, weil das Kalisalz entweder durch Zusatz von viel Alkohol mit dem schwefelsauren Kali gefällt wird, oder bei wenig Alkohol mit dem letzteren verunreinigt in Lösung bleibt. Viel besser lässt sich dieselbe Säure mit Hülfe von Salpetersäure darstellen.

Man erwärmt 1 Thl. Phyllocyanin mit 5 Thln. Salpetersäure von 1,40 spec. Gew., verdünnt mit dem gleichen Gewichte Wasser auf dem Wasserbade. Die Reaction ist anfangs ziemlich energisch, lässt indess bald nach. Nach ungefähr einstündigem Erhitzen entfernt man das Gefäss aus dem Bade, lässt erkalten und filtrirt von dem Ungelösten — einer in der Wärme des Wasserbades zusammenschmelzenden Masse — ab.

Das salpetersaure Filtrat enthält bei vorsichtiger Leitung der Operation keine Oxalsäure. Es wird zunächst bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk im luftverdünnten Raume, zuletzt bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird erst in Wasser, dann nach dem Verdampfen in absolutem Alkohol gelöst und wieder zur Trockne gebracht. Das Product stellt nun eine in der Wärme weiche und klebrige, nach dem Erkalten spröde Masse dar. Man erhält davon etwa 30 p. c. des angewandten Phyllocyanins.

Die Analyse ergab Folgendes:

Angewandt 0,3880 g. Gef. 0,003 g Asche, 0,1665 g H_2O, 0,6615 CO_2,
d. i. aschefrei:

	I.
C	46,86
H	4,80.

Die Substanz mit vorstehender Zusammensetzung wurde nun in Wasser gelöst, wobei ein kleiner, durch Filtration beseitigter Rückstand blieb. Die Lösung wurde wieder zur Trockne verdampft, und der Verdampfungsrückstand mehrmals mit Aether ausgekocht. Hierbei geht ein Theil rasch in Lösung, ein anderer geringerer Theil wird nur langsam von Aether angegriffen und bleibt schliesslich als gelbes Pulver zurück. Die Analyse desselben führte zu folgenden Zahlen:

Angewandt 0,1850 g. Gef. 0,009 g Asche, 0,0725 g H_2O, 0,2975 g CO_2, oder in Procenten der aschefreien Substanz:

	II.
C	46,10
H	4,54.

Der in Aether leicht lösliche Theil wird durch Verdampfen als schmieriger Rückstand gewonnen. Behandelt man ihn mit Wasser, so geht er langsam bis auf einen kleinen Rückstand in Lösung. Der Verdampfungsrückstand der letzteren ist in der Wärme weich, in der Kälte hart und spröde. Seine Analyse ergab:

Angewandt 0,2895 g aschefreie Substanz. Gef. 0,1175 g H_2O, 0,4885 g CO_2, oder

	III.
C	46,01
H	4,52.

Die Uebereinstimmung zwischen den Analysen der Fractionen unter sich, aber auch immer noch zwischen den Analysen der Fractionen und der Analyse des Ganzen ist eine so befriedigende, dass man das ursprüngliche Product im Wesentlichen für homogen und die beiden Fractionen für identisch halten muss. Trotz dieser übereinstimmenden Zusammensetzung zeigen die Eigenschaften der zu den Analysen II. und III. verwandten Substanzen einige Verschiedenheiten. Substanz II. ist offenbar leichter in Wasser als in Aether löslich, umgekehrt Substanz III. leichter in Aether als in Wasser. Bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung scheinen sich Krystalle zu bilden. Auch das Verhalten in der Wärme ist insofern ein merkbar verschiedenes, als Substanz II. im Wasserbade kaum zusammenbäckt, Substanz III. entschieden dabei weich wird.

Merkwürdiger Weise kommen die untersuchten Substanzen in der procentischen Zusammensetzung mit den in verwandtschaftlicher Beziehung zur Citronensäure und zur Brenzweinsäure stehenden isomeren Säuren überein, welche man als Itacon-Citracon- und Mesaconsäure bezeichnet. Deren Formel $C_5H_6O_4$ verlangt nämlich:

C	46,15
H	4,61.

In dem sonstigen Verhalten zeigen beide Fractionen, so weit beobachtet, Uebereinstimmung. Ihre wässerigen Lösungen reagiren stark sauer und verhindern die Fällung von Eisenoxyd und Kupferoxyd durch Alkalien *. Silberoxyd wird in alkalischer Lösung beim Erwärmen leicht zu Metall reducirt.

In meiner früheren Mittheilung habe ich (S. 187) unter den Reactionsproducten des übermangansauren Kalis auf Phyllocyanin auch die Palmitinsäure mit angeführt. Im Folgenden will ich zeigen, dass die daraus hervorgehenden Beziehungen des Phyllocyanins und damit des Chlorophylls zu den höheren Gliedern der Fettsäure-Reihe auch auf anderem Wege bestätigt werden können.

Unterwirft man das Phyllocyanin, womöglich im luftverdünnten Raume, der trocknen Destillation, so geht ein Oel über, welches bereits in dem Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Dieses Product ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung wieder heraus. Die Ausbeute ist freilich eine sehr geringe. Die Substanz ist im Wasserbade leicht schmelzbar.

Die Analyse eines solchen, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten Productes ergab nun die Zusammensetzung des Palmitinsäure-Aldehyds, $C_{16}H_{32}O$.

Angewandt 0,1070 g. Gef. 0,1280 g H_2O, 0,3145 g CO_2. Oder procentisch:

		$C_{16}H_{32}O$ verl.
C	80,2	80,0
H	13,3	13,3.

Das Palmitinsäure-Aldehyd ist neuerdings von Krafft (Ber. Chem. Ges. **13.** 1413) dargestellt worden, und soll „unter geeigneten Bedingungen" wie die Aldehyde der niederen Glieder der Fettsäure-Reihe Silberoxyd reduciren. Auch mit meinem Präparate konnte ich einen Silberspiegel erzielen, wenn ich seine alkoholische Lösung, mit etwas Ammoniak und einigen Tropfen Silberlösung versetzt, längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmte.

Ein zweites Präparat erhielt ich durch Destillation von Phyllocyanin, dem $^1/_4$

---

* Beim Erwärmen der alkalischen Kupferoxydlösung tritt keine Reduction zu Oxydul ein. gegen habe ich eine solche unzweifelhaft erhalten, wenn ich die ursprüngliche salpetersaure sung nach Zusatz von Kupfervitriol und überschüssigem Alkali längere Zeit auf dem Wasserle *erwärmte*.

seines Gewichtes an Kalk beigemengt war. Das krystallinisch erstarrende Destillat liess sich ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiren, zeigte aber eine Zusammensetzung, die mit der des Palmitons, $C_{31}H_{62}O$, etwas besser noch mit der des Stearons, $C_{35}H_{70}O$, übereinstimmt, wie folgende Zahlen zeigen:

Angewandt 0,1230 g. Gef. 0,1560 g H_2O, 0,3735 g CO_2.

	Gef.	Palmiton	Stearon
C	82,8	82,66	83,00
H	14,0	13,77	13,83.

Nach den Resultaten, die man bei der Oxydation des Phyllocyanins mit übermangansaurem Kali erhält, Resultate, die durch die Beobachtungen bei der trocknen Destillation bestätigt werden, kann man wenigstens eins der ersten Assimilationsproducte der Pflanzen, bei sehr vielen Pflanzen, die im Chlorophyll überhaupt keine Kohlehydrate führen, das einzige wahrnehmbare erste Assimilationsproduct, nämlich Fett, in genetischen Zusammenhang mit dem Chlorophyll bringen. Wenn dieses durch Athmung in der Pflanze zerstört wird, wird ein Theil seines Moleküls in Fettsäuren verwandelt.

Ein anderer Theil des Moleküls kann bei der Verathmung jene oben erwähnte Säure mit 46 p. c. Kohlenstoff liefern, über deren Natur und weitere Beziehungen noch nichts bekannt ist. Wenn ich sage, dass diese Säure in ihrem Verhalten an jene Säuren erinnert, die mit den Kohlehydraten in näherer Beziehung stehen, so gebe ich dadurch einem durch Zahlen zunächst nicht näher belegbaren Eindruck Worte, an den man die Vermuthung knüpfen kann, dass durch vorsichtig geleitete Oxydation in der Pflanze auch Kohlehydrate aus dem Chlorophyll hervorgehen können. Thatsächlich ist indess vor der Hand nur die Möglichkeit der Verathmung des Chlorophylls zu Fettsäuren nachgewiesen, und es fragt sich nur, ob man diese Thatsache bei der Erklärung des Assimilationsprocesses heranziehen darf. Man hätte dann folgenden Gang: durch Reduction der Kohlensäure entsteht zunächst im Chlorophyllkorne der Farbstoff, durch dessen langsame Verathmung, die vielleicht im Sinne der neueren Hypothese Pringsheim's durch den fortdauernd neu gebildeten grünen Farbstoff regulirt wird, entstehen dann als weitere Producte Fette und Kohlehydrate (?)

Nun hat freilich Pringsheim den Vorgang, der hier als normaler vorausgesetzt wird, das fortdauernde Verschwinden des Chlorophylls in sehr starkem Lichte als einen krankhaften nachgewiesen. Aber gerade deshalb scheint mir „die Unfähigkeit der lebenden Zelle, den zerstörten Chlorophyllfarbstoff zu regeneriren, auch wenn die Zelle selbst nach der Insolation noch lebend und vegetationsfähig zurückbleibt“ (Lichtwirkung und Chlorophyllfunction S. 62) selbstverständlich zu sein und sich als Beweisgrund gegen die Wiederherstellung des Farbstoffes nach seiner Zerstörung unter anderen Umständen nicht verwerthen zu lassen. Denn nicht allein der Farbstoff wird zerstört, sondern auch die Organe, in welchen er sich bildet, die Chlorophyllkörper, erleiden durch intensives Licht eine Veränderung, die sie wahrscheinlich unfähig macht, ihre normalen Functionen wieder aufzunehmen. „Unbedingt,“ sagt Pringsheim „hat die Substanz, aus welcher das Gerüste der Chlorophyllkörper besteht, durch die Insolation eine Veränderung seiner Beschaffenheit erfahren. Die Substanz des Chlorophyllkörpers verliert durch die Einwirkung des Lichtes ihre Quellungsfähigkeit in Wasser und wässerigen Lösungen.“ Das Organ der Chlorophyllbildung ist zerstört, deshalb unterbleibt diese, das beweist aber doch nicht, dass auch bei Erhaltung des Organs die Neubildung des Farbstoffes unterblieben wäre.

Es scheinen mir doch auch andererseits bestimmte Beobachtungen vorzuliegen,

die das Verschwinden des Chlorophylls bei der Stärkebildung, wie sie die Hypothese voraussetzt, bestätigen. Die älteren derartigen Beobachtungen kann man in Sachs' Abhandlung (Jahrbücher f. wissensch. Bot. **3.** 204) über die Stoffe, welche das Material zum Wachsthume der Zellhäute liefern, nachlesen. Ich führe hier nur eine neuere derartige Angabe wörtlich an: „Wo die Stärkebildung eine sehr ausgiebige ist," sagt Schimper (Botan. Zeitg. 1880. 883), „bekommt das Chlorophyllkorn allmälig eine ungefähr isodiametrische Gestalt und nimmt an Dichtigkeit, später auch an Grösse ab, bis es schliesslich ganz oder bis auf geringe schleimige Ueberreste verschwindet. Das Stärkekorn wird ebenfalls dicker und hat später meist eine eiförmige Gestalt. Mit dem Verschwinden des Chlorophylls hört das Wachsthum der Stärkekörner auf."

Solche und ähnliche Aeusserungen lassen sich als Hineinziehung des Farbstoffes in den chemischen Process der Stärkebildung deuten. Denn wo bleibt das Chlorophyll, wenn es verschwindet. Man muss nur immer festhalten, dass der Antheil, den das Chlorophyll an der Zusammensetzung der Pflanze nimmt, durchaus nicht so verschwindend ist, wie man bisher angenommen. Legt man die früheren Angaben (vgl. S. 169) zu Grunde, wonach 125 k frisch gewogener Blätter von Allium ursinum 100 g Phyllocyanin liefern, und nimmt man, jedenfalls zu hoch, in den Blättern 25 p. c. Trockensubstanz an, so stellen jene 100 g etwa 0,3 p. c. der Trockensubstanz dar, oder etwa 0,5 p. c. des Zellinhaltes, wenn man die Holzfaserprocente der Frischsubstanz mit 7 p. c. in Rechnung stellt. Das sind aber Zahlen, die unter sehr ungünstigen Annahmen gefunden worden sind, der wirkliche Procentgehalt der grünen Pflanzensubstanz an Farbstoff wird jedenfalls ein viel höherer sein. Auch die Entstehung von Stärkekörnern in nicht grünen Pflanzenorganen mit Hülfe der wesentlich von Schimper entdeckten und benannten Stärkebildner ist auffällig. Diese Stärkebildner sind nichts weiter als unentwickelte Chlorophyllkörner, die sich unter dem Einflusse des Lichtes in den meisten Fällen in wahre Chlorophyllkörner umzuwandeln vermögen. Sie müssen also einen Stoff enthalten, der mit dem Chlorophyll in gleichem Grade verwandt ist, wie das sogen. Etiolin, das ebenfalls nur eines letzten Anstosses durch das Licht bedarf, um in echtes Chlorophyll überzugehen. Wozu dient nun diese Substanz in den Stärkebildnern, wo ein Schutz vor zu starker Beleuchtung unnöthig ist, wenn sie nicht an dem chemischen Processe der Stärkebildung betheiligt ist. Man ist gezwungen, in diesem Falle diese Betheiligung zuzugestehen, weil eine Betheiligung der fraglichen Substanz an dem Stärkebildungsprocesse in anderer Weise unerfindlich ist. Hieraus folgt die Möglichkeit, dass auch die nächsten Verwandten der Substanz der Stärkebildner, die grünen Farbstoffe des Chlorophylls, in Stärke und andere Assimilationsproducte übergehen können.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 16. **Chemisches Central-Blatt.** 20. April 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

Chemisches Central-Blatt.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

W. Müller-Erzbach, Ueber die *Volumverhältnisse bei der Bildung und Umsetzung von Sauerstoffsalzen* im Vergleiche mit den dabei entwickelten *Wärmemengen.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 217—22. 14. Febr. [Nov. 1880.] Bremen.)

N. Ljubavin, *Das Gesetz Avogadro's.* Anlässlich des von GOLDSTEIN (**81**. 17) beigebrachten Beweises für die Richtigkeit und allgemeine Gültigkeit des AVOGADRO'schen Gesetzes erinnert Vf., dass dieser „Beweis" von Hypothesen ausgeht und daher das „Gesetz" nicht aufhört, selbst hypothetisch zu sein. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 31—32. Jan.)

Sabatier, *Thermische Untersuchungen über die Sulfide.* Die vorliegende Arbeit ist eine ausführliche Mittheilung derjenigen Versuche, über welche der Vf. seit mehreren Jahren bereits einzelne Berichte gegeben hat (**79**. 411. 545. 594; **80**. 353. 562). Der Hauptinhalt derselben ist folgender. Es wurden die wasserfreien Sulfide der alkalischen Erden rein dargestellt und deren Lösungswärme gemessen; desgleichen wurden die wasserfreien und wasserhaltigen Sulfide und Sulfhydrate des Kaliums und Natriums dargestellt, die Formeln derselben bestimmt und die Lösungswärmen gemessen. Hierdurch gelangte Vf. zu dem Resultate, dass das Monosulfid in concentrirten Lösungen existirt und dass es durch Wasser progressiv in Sulfhydrat und freies Alkali zersetzt wird. Die Untersuchung erstreckte sich weiter auf die Polysulfide des Kaliums, Natriums, Ammoniums, auf das Wasserstoffsupersulfid und auf die Sulfide des Magnesiums und Siliciums, deren Bildungswärme bestimmt wurde. In den folgenden Tabellen sind die thermischen Resultate zusammengestellt:

I. Bildung der wasserfreien Sulfide (S fest, HS gasförmig).

	Aequivalent	Bildungswärme		Aequivalent	Bildungswärme
K + S . . .	55	+52,1 cal	Na + S_4 . .	87	+49,2 cal
Na + S . . .	39	+44,1 „	NH_3 + HS + S_3	82	+20,0 „
Ca + S . . .	36	+46,0 „	NH_3 + HS + S_4	98	+20,2 „
Sr + S . . .	59,8	+49,6 „	NH_3 + HS + S_7	182	+20,3 „
Mg + S . . .	28	+39,8 „	HS + S_n . .	17+16 n	— 2,65 „
Si + S_3 . . .	46	+20,0 „	KS + HS . .	72	+ 9,5 „
Al_2 + S_2 . . .	76	+62,2 „	NaS + HS . .	56	+ 9,3 „
K + HS + S	72	+64,0 „	KS + S_3 . .	103	+ 6,2 „
Na + HS + S	56	+55,7 „	NaS + S_3 . .	87	+ 5,1 „
K + S_4 . . .	103	+58,3 „			

II. Lösungswärme (von 10—17°).

	Aequivalent	Lösungswärme		Aequivalent	Lösungswärme
KS	55	+4,1 cal	NaS,5HO . .	84	—3,3 cal
KS,2HO . .	73	+1,9 „	NaS,9HO . .	120	—8,36 „
KS,5HO . .	100	—2,6 „	CaS	36	+3,05 „
NaS	39	+7,5 „	SrS	59,8	+3,4 „
NaS,4,5HO .	79,5	—2,5 „	BaS	84,5	+3,5 „

(Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 5—98. Jan.)

L. Troost, Neue Untersuchungen über die *Dampfdichte des Chloralhydrates.* Nach derselben Methode wie früher (**77.** 635) hat der Vf. die Frage, ob das Chloralhydrat im dampfförmigen Zustande bestehen kann, von neuem in Untersuchung gezogen. Eine Abänderung bestand 1. darin, dass der Apparat beträchtlich grössere Dimensionen hatte und dass die Versuche nicht wie damals bei 100 und 79°, sondern bei ca. 60° ausgeführt wurden. Die Einrichtung des Apparates war folgende: Ein langes cylindrisches Glasgefäss von 1 l Inhalt war am oberen Ende mit einem Capillarrohre und am unteren mit einer barometrischen Röhre von 2 cm Durchmesser und 1 m Höhe verbunden. Letztere tauchte mit ihrem unteren Ende in eine Quecksilberwanne. Es wurden hierauf 0,6215 g fein gepulvertes neutrales Kaliumoxalat, welches 68 Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet worden war, durch das Quecksilber in die Glasröhre gebracht und der Apparat von der Capillarröhre her mittels einer Sprengelpumpe evacuirt, um ein möglichst vollständiges Vacuum herzustellen. Hiernach wurde die Capillarröhre zugeschmolzen. Sodann umgab man das cylindrische Vacuum mit einem weiten Glascylinder, indem man von unten her Chloroformdämpfe leitete. Dieser strömte aus dem oberen Ende durch ein Kühlrohr wieder zurück in das Dampfentwickelungsgefäss, so dass man im Stande war, auf beliebig lange Zeit constante Temperatur von ca. 60° zu erhalten. Ein in dem Dampfmantel angebrachtes Thermometer gestattete, die Temperatur genau abzulesen. Nachdem dies 24 Stunden lang geschehen war, hatte die Elasticität des von dem Salze ausgegebenen Wasserdampfes einen seiner Dissociationsspannung für diese Temperatur entsprechenden Werth angenommen. Man brachte nun 0,245 g Chloralhydrat in das Vacuum, welches alsbald verdampfte und das Niveau des Quecksilbers in der Barometerröhre einige Grade zum Sinken brachte. Nachdem letzteres stationär geworden war, notirte man den Druck und fand ihn gleich der Summe der für das Chloralhydrat und für den vorher bereits von dem Salze ausgegebenen Wasserdampf berechneten Drucke. Es hatte also keine Absorption von Wasserdampf in diesem ersten Stadium des Versuches stattgefunden. Man erhielt nun die Temperatur noch eine Zeit lang constant und notirte zu verschiedenen Zeiten den Druck. Folgendes sind die Resultate, die bei einer zwischen 60,2° und 60,6° schwankenden Temperatur erhalten wurden, indem das Volum des gesammten Gemenges 1,053 l betrug:

Gewicht des angewandten Chloralhydrates . .			0,245 g
Druck, nach Einführung des Chloralhydrates . .			71,8 mm
Druck, beobachtet	4 Stdn.	nach der ersten Messung	71,2 „
„	12 „	„	71,2 „
„	15 „	„	71,3 „
„	19 „	„	71,2 „
„	22 „	„	71,4 „

Der Druck hat also während 24 Stunden höchstens um 0,6 mm geschwankt, was jedenfalls durch die geringe Temperaturschwankung des Chloroformdampfes (60,2—60,6°), die Aenderungen im Drucke des Leuchtgases, welches zur Erhitzung des Leuchtgases benutzt wurde, sowie durch die Schwankungen des barometrischen Druckes zu erklären ist. Bei diesem ersten Versuche war die Dissociationsspannung des neutralen Kaliumoxalates 13,8 mm, und die Elasticität des Chloralhydratdampfes 58 mm; wenn der letztere nur ein einfaches Gemenge von Chloralanhydrid und Wasser gewesen ist, so müsste einem jeden von beiden die Spannung $\frac{58}{2}$ mm = 29 mm zukommen und die Elasticität des Wasserdampfes in Gegenwart des neutralen Oxalates würde 29 mm + 13,8 mm = 42,8 mm sein; sie wäre demnach dreimal so gross als die Tension des neutralen Oxalates, und es hätte entweder Wasserabsorption durch das neutrale Oxalat, infolge dessen aber Verminderung

des Druckes stattfinden müssen. Der Versuch zeigt demnach, dass bei einer Temperatur von 60° das Chloralhydrat keine Dissociationsspannung besitzt, d. h. dieses Hydrat existirt bei der genannten Temperatur fast vollständig im Dampfzustand.

Um sich zu versichern, dass aus einem Gemenge, welches freien Wasserdampf enthält, letzterer wirklich durch das Salz absorbirt und dadurch der Druck vermindert wird, wurde der Versuch nochmals wiederholt, indem man das neutrale Oxalat in ein Gemenge von Luft und Wasserdampf brachte, worin jeder Gemengtheil eine Spannung von nahezu 29 mm hatte. Zu diesem Zwecke brachte man in den mit trockner Luft gefüllten Apparat ein kleines Röhrchen mit 0,620 g neutralen Oxalates und hing letzteres mittels eines Platindrahtes so auf, dass es sich ungefähr in der mittleren Höhe des cylindrischen Vacuums befand. Hierauf pumpte man wie vorher die Luft aus, bis die Spannung nur noch 29 mm betrug, schmolz das Capillarrohr zu und erhitzte, bis das neutrale Oxalat seine Dissociationsspannung angenommen hatte. Nach 28 Stunden war dieses Resultat erreicht, und jetzt brachte man 0,265 g Wasser in die Röhre, worauf man nach dessen Verdampfung den Druck notirte. Er wurde ein wenig geringer als die Summe der für Wasserdampf und Luft berechneten Drucke gefunden. Es scheint also hier vom ersten Momente ab eine Absorption von Wasserdampf durch das Salz stattzufinden. Der Versuch wurde nun in der vorhergehenden Weise fortgesetzt, wobei die Temperatur zwischen 60,6 und 60,8° schwankte. Das Resultat war folgendes:

Gewicht des eingeführten Wasserdampfes	0,0265 g
Summe der nach der Einführung des Wassers berechneten Drucke .	72,6 mm
Druck, beobachtet nach der Einführung des Wassers	71,7 „
Druck, beobachtet 2 Stunden 20 Min. nach der ersten Messung .	70,0 „
„ „ 9 Stunden „ „ .	68,3 „
„ „ 17 „ „ „ .	66,5 „
„ „ 24 „ „ „ .	65,4 „

Die Vergleichung dieses zweiten Versuches mit dem ersten zeigt, dass sich das neutrale Kaliumoxalat, nachdem es in dem barometrischen Vacuum seine Dissociationsspannung angenommen hatte, in Gegenwart von Chloralhydratdampf in vollkommen anderer Weise verhält, wie in einem Gemenge gleicher Volume trockner Luft und Wasserdampf. Im ersteren Falle findet keine Verminderung des Druckes statt, wohl aber in letzterem. Das Oxalat verhält sich in Chloralhydratdampf ganz so, wie in vollkommen trockner Luft. Diese Versuche zeigen demnach mit derselben Bestimmtheit wie die früheren, welche bei 79 und 100° ausgeführt wurden, dass das Chloralhydrat als Dampf ebenso gut existiren kann, wie in festem oder flüssigem Zustande.

Der Vf. geht hiernach noch auf die Besprechung der Einwände, die gegen seine früheren Versuche von mehreren Seiten erhoben worden sind, ein. (Ann. Chim. Phys. [5.] **22**. 151—170. Febr.)

4. Organische Chemie.

A. v. Grote und **B. Tollens**, Ueber *die Bildung der Lävulinsäure aus verschiedenen Kohlehydraten.* In ihrer ersten Abhandlung (**74**. 758 und **75**. 151) haben die Vff. gezeigt, dass die Lävulinsäure bei der Darstellung aus Rohrzucker ihre Entstehung jedenfalls zum grössten Theile der Lävulose verdankt. Später (**77**. 707) wurden Versuche mitgetheilt, auf welche sie die Ansicht stützten, dass auch Dextrose beim Kochen mit Säure Lävulinsäure, wenn auch nur in geringer Menge, giebt. In neuester Zeit ist es gelungen, durch Kochen mit Salzsäure nach der Conrad'schen Methode (s. vorige Mittheilung) viel leichter als mit Schwefelsäure die Dextrose in Lävulinsäure überzuführen. Eine Mischung von 30 g reiner Dextrose aus Marquart'schem Traubenzucker mit 100 g concentrirter reiner Salzsäure wurde in einem mit Steigrohr versehenen Kolben einen Tag lang gekocht, und schon nach einigen Stunden war die Flüssigkeit von ausgeschiedener Huminsubstanz ganz dick geworden*. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt, eingedampft und mit Aether geschüttelt, das mit Zinkoxyd erhaltene Salz gepresst und mit Alkohol und Aether gewaschen; das Zinksalz wog trocken 0,85 g. Das mit Silbernitrat erhaltene Salz krystallisirte erst haarförmig, mit Thierkohle behandelt dagegen in den charakteristischen Sechsecken, sowie lang gezogenen Tafeln mit Zuschärfungen. Die Winkel waren 101,2 und 99,5, sowie 129,5°. Die Analyse ergab die Formel $C_5H_7AgO_3$. Somit giebt Dextrose

* Es zeigte sich wie bei allen ähnlichen Operationen ein gewisser Zusammenhang zwischen der Abscheidung von Huminsubstanz und der Lävulinsäurebildung. Wenn gute Ausbeute an letzterer erlangt wird, ist auch stets viel Humin vorhanden gewesen.

wie Lävulose beim Kochen mit Säuren Lävulinsäure, nur ist stärkere Einwirkung dazu erforderlich, als bei Lävulose. (LIEB. Ann. **206.** 226—31. 15. Jan. [Sep. 1880.] Göttingen.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Hugo Schiff, Zur *Constitution des Arbutins.* Die widersprechenden Angaben über die Spaltungsproducte des Arbutins haben den Vf. schon früher auf die Vermuthung gebracht, dass zwei verschiedene Arbutine existiren müssen, und dass das von HLASIWETZ und HABERMANN analysirte Präparat kein chemisches Individuum, sondern eine Mischung von Arbutin und Methylarbutin sei. Nachdem er jetzt in den Besitz einer grösseren Menge von Rückständen einer Arbutindarstellung (von Piria) gelangt ist, hat er versucht, Thatsachen zur Beantwortung dieser Frage zu gewinnen. Die Rückstände wurden nach genügender Reinigung einer systematisch durchgeführten fractionirten Destillation unterworfen, und von den einzelnen Fractionen der Wassergehalt, der Schmelzpunkt und die Zusammensetzung bestimmt. Es ergab sich daraus, dass ohne Zweifel ein Arbutin von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_7$ existirt, welches in 2—3 cm langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166° erhalten werden konnte. Die Darstellung einer kohlenstoffreichen Verbindung (Methylarbutin) in reinem Zustande aber gelang nicht, wohl aber wurden Fractionen erhalten, welche nach ihrer Zusammensetzung etwa die Mitte zwischen beiden Formeln hielten. Das in der Turiner Sammlung sich befindende Arbutin, von welchem die Rückstände herrührten, erwies sich als ein Mischproduct. (LIEB. Ann. **206.** 159—67. 15. Jan. [3. Nov. 1880] Florenz.)

L. Vernet, Ueber ein *Glykosid aus dem Epheu.* Im Jahre 1842 haben VENDAMME und CHEVALIER aus den Blättern des Epheus das *Hederin* extrahirt, welches sich darin mit Aepfelsäure verbunden als saures Salz findet. Später zeigte POSSELT, dass die Früchte der Pflanze eine eigenthümliche Säure, *Hederinsäure*, und daneben einen eigenthümlichen Gerbstoff *(Hederotannin)* enthalten. Endlich hat neuerdings HARTSEN aus den Blättern des Epheus ein Gemenge von Substanzen dargestellt, welches er nur summarisch untersuchte und infolge dessen für ein Glykosid oder ein Gemenge eines Zuckers mit einem Glykosid hielt. Vf. hat die Untersuchung dieser Pflanze wieder aufgenommen und beschreibt in der vorhergehenden ersten Mittheilung einen der näheren Bestandtheile, die er isolirt hat. Derselbe ist ein Glykosid und wurde durch eine Reihe mühevoller Operationen abgeschieden. In folgender Weise lässt es sich aber auf verhältnissmässig leichte Art isoliren. Man bereitet zuerst ein trockenes alkoholisches Extract der Epheublätter, nachdem dieselben zuvor zerquetscht und durch wiederholtes Auskochen mit Wasser erschöpft waren. Dieses Extract wird gepulvert, mit kaltem Benzol behandelt und der darin unlösliche Rückstand mit siedendem Aceton behandelt. Aus der letzteren Lösung scheidet sich beim Abkühlen das Glykosid aus, welches man durch wiederholtes Waschen mit kaltem Aceton und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Es bildet seideglänzende, farblose warzenförmig gruppirte Nadeln, ist schwach süss und neutral; es dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links und besitzt bei 22° unmittelbar nach der Lösung in Alkohol ein Rotationsvermögen von $[\alpha]_D = -47{,}5°$; es schmilzt bei 233° und färbt sich dabei leicht, später wird es zersetzt und verbrennt ohne Rückstand; es ist unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroleum, sehr wenig löslich in kaltem, aber leicht löslich in heissem Aceton, Benzin und Aether; sein bestes Lösungsmittel aber ist Alkohol von 90 p. c., durch Alkalien wird es in der Wärme sehr leicht gelöst; es wirkt auf Kupferlösung nicht ein, wenn man es aber vorher mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so reducirt es jene energisch; erhitzt man es im Wasserbade mit einer Lösung, welche 4 p. c. Schwefelsäure enthält, so spaltet es sich in eine zuckerartige Substanz und einen neutralen Körper.

Der *Zucker* entspricht ungefähr 28,3 p. c. des Glykosids und wird durch langsames Abdampfen der alkoholischen Lösung in Form von durchsichtigen, ziemlich voluminösen Krystallen erhalten. Er besitzt einen stark süssen Geschmack, reducirt die FEHLING'sche Flüssigkeit und geht mit Bierhefe in Gährung über. In kaltem Wasser gelöst, ist sein Rotationsvermögen unmittelbar nach der Lösung $[\alpha]_D = +98{,}58°$, Tags darnach erhielt man nur noch $[\alpha]_D = +76{,}2°$.

Der neutrale Körper, welcher bei der Spaltung entsteht, bildet feine Nadeln, welche unter dem Mikroskop wie gut ausgebildete Prismen erscheinen, er ist geruchlos, geschmacklos, schmilzt bei 278—280°, verhält sich gegen die gewöhnlichen Lösungsmittel wie das Glykosid, ist aber in Alkohol etwas weniger leicht löslich; durch Alkalien wird er nicht verändert. Er ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = +42{,}6°$, seine Analyse führt zu der Formel: $C_{52}H_{44}O_{12}$ und die des Glykosids: $C_{64}H_{54}O_{22}$. Diese beiden Formeln passen zu einander, wenn man annimmt, dass das Glykosid durch Verbindung von 1 Aeq. Glykose mit dem neutralen Körper unter Elimination von H_2O_2 entsteht: $C_{12}H_{10}O_{10}(C_{52}H_{44}O_{12})$. Eine Ver-

bindung von dieser Zusammensetzung müsste 29,2 p. c. Glykosid abspalten, während der Versuch (s. o.) 28,3 ergab.

Die Blätter, welche zu der Untersuchung dienten, waren im December gesammelt worden; die Menge des daraus gewonnenen Glykosids betrug höchstens 4—5 pro Mille. Indem der Vf. nach den Angaben von HARTSEN verfuhr, erhielt er im Gemenge des beschriebenen Glykosids mit Chlorophyll, Glykose und vielen anderen Substanzen. (C. r. **92.** 360—61. [14.*] Febr.)

A. Drygin, Ueber eine *Doppelverbindung des salzsauren Chinins und Harnstoffes. (Chininum bimuriaticum carbamidatum).* Eine Lösung von salzsaurem Chinin in äquivalenter Menge Salzsäure wird mit der äquivalenten Menge Harnstoff versetzt, die sich darin beim Umrühren löst. Die Lösung erstarrt aber bald ganz und gar und wird in diesem Zustande längere Zeit auf 50° C. erhitzt, bis sie wieder verflüssigt ist. Nach dem Erkalten wird die wieder dickgewordene krystallinische Masse in kleinere Stücke zertheilt, am Trichter gut abtropfen gelassen, dann mit wenig kaltem Wasser abgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Doppelsalz stellt krystallinische Massen von zusammengewachsenen nadelförmigen rhombischen Prismen dar, bei 17—18° in gleichen Theilen Wasser zu einer licht strohgelben Flüssigkeit löslich. Die Lösung setzt beim langsamen Verdunsten schöne Krystalle ab. Bei 70—80° färben sich die Krystalle dunkler unter Verlust von bis 10 p. c. Wasser, die sie an der Luft wieder aufnehmen. In geringen Mengen lässt sich das Doppelsalz bei 107—108° unzersetzt schmelzen, während es bei anhaltendem Erwärmen bereits über 80° Salzsäure verliert; es verwittert nicht an der Luft, ist auch nicht hygroskopisch. Die Analyse führte zur Formel:

$$CH.HCl + Ur.HCl + 5H_2O \; (= C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + CH_4N_2O.HCl + 5H_2O),$$

auch Chinidin und Cinchonidin gehen eine Doppelverbindung mit Harnstoff ein; aber nur die erstere davon krystallisirt leicht, während die letztere sehr zerfliesslich ist. Diese Eigenschaft der Cinchonidin-Harnstoffverbindung dürfte sich zur Trennung des Chinins von Cinchonidin eignen. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 32—36. Januar 1881.)

A. Étard, Ueber ein *synthetisches Homologes des Pelletierins.* Der Wasserstoff des Chlorammoniums verhält sich gegenüber dem Glycerin als ein Reductionsmittel, indem er die Hydroxyle desselben unter Bildung von Wasser eliminirt. Das aus dieser Reaction entstehende Product ist ein sauerstoffhaltiges Alkaloïd C_6H_9NO und isomer mit einem der zahlreichen *Hydroxypicoline*, welche die Theorie der Pyridinreihe voraussehen lässt, und die der Vf. eben deshalb mit diesem Namen belegt hat. Man bereitet das Hydroxypicolin, indem man 50 g Chlorammonium und 300 g käufliches nicht getrocknetes Glycerin einer möglichst behutsamen Destillation unterwirft. Das Product, mit concentrirter Natronlauge behandelt, liefert 40 g eines gelblichen Oeles, welches aus dem fast reinen Alkaloïd besteht und entweder durch einen Scheidetrichter oder besser durch Destillation mit Wasserdampf, Umwandlung in das Chlorhydrat, Filtriren und Zersetzen durch Kali gewonnen werden kann; es siedet nach dem Fractioniren bei 155°. Folgende Gleichung giebt seine Entstehung an:

$$2C_3H_8O_3 + NH_4Cl = HCl + 5H_2O + C_6H_9NO.$$

Diese Formel lässt zugleich erkennen, dass es vortheilhaft ist, die Reaction in einer Ammoniakatmosphäre auszuführen, um die frei werdende Salzsäure zu sättigen.

Das Hydroxypicolin ist eine farblose, lichtbrechende, stark nach Pyridin riechende giftige Flüssigkeit von spec. Gew. 1,008 bei 13°, sein Geschmack ist scharf, es siedet bei 155°, ohne sich zu zersetzen, und löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether. Es ist eine starke Base, bläut Lackmus und giebt mit Salzsäure weisse Nebel. Die freie Base, mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat behandelt, wird oxydirt, ebenso werden durch sie die Salze des Silbers und Goldes reducirt. Platinchlorid giebt mit sauren und concentrirten Lösungen des Hydroxypicolins keinen Niederschlag; erst nach 2—3 Tagen setzen sich gelbe Nadeln ab von der Formel $C_6H_9NNOHClPtCl_4$. Aus der Mutterlauge, sowie auch aus der ursprünglichen Flüssigkeit erhält man durch Kochen eine grünlichgelbe, in Wasser völlig unlösliche mikrokrystallinische Verbindung von der Formel $(C_6H_7N)_2PtCl_4$. Das Goldsalz entspricht der Formel $C_6H_9NOAu_2Cl_3$.

Bei der trockenen Destillation des Akroleïnammoniaks würde das Picolin nach CLAUS durch Spaltung einer intermediären Base, welche $C_6H_7N + H_2O$ enthält, entstehen, aber diese Base, welche durch Platinchlorid gefällt wird und nicht flüchtig ist, zeigt keine Analogie mit dem beschriebenen Alkaloïde, im Gegentheil stellen die reducirenden Eigenschaften des Hydroxypicolins, seine Reaction und seine Flüchtigkeit, dasselbe der Base $C_8H_{13}NO$, welche WÜRTZ durch Destillation des Aldolammoniaks erhalten hat, und besonders der Base von gleicher Zusammensetzung, welche bei 185° siedet, von TANRET aus der Rinde des Granatbaumes dargestellt und Pelletierin genannt wurde, zur Seite. Das

Hydroxypicolin ist seiner Formel nach das zweite niedere Homologe des Pelletierin. Mit seinem gleichen Volum verdünnter Salpetersäure oxydirt, giebt es eine kleine Menge Pyridin und zugleich reichliche Mengen von Kohlensäure und Cyanwasserstoff. Durchschmelzendes Kali wird es langsam unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Seine Constitution würde nach seinen Eigenschaften und der Art seiner Darstellung durch die Formel: $C_5H_4N \begin{cases} C_2H_2OH \\ H_2 \end{cases}$ ausgedrückt werden. (C. r. **92.** 460—62. [28.*] Febr.)

Ad. Claus, Zur Kenntniss der *Chinolinreactionen.* Erwiderung zu der Bemerkung von Krakau, S. 119. (Ber. Chem. Ges. **14.** 146—48. 14. Febr. [12. Jan.] Freiburg i. B.)

Ernst Schmidt, Ueber die *Alkaloïde* der *Belladonnawurzel* und des *Stechapfelsamens.* Vf. theilt neue Versuche mit, welche seine früheren Berichte (**80.** 295) bestätigen und auch im Einklange mit den letzten Untersuchungen Ladenburg's stehen, indem er das gleichzeitige Vorhandensein von Atropin, bezüglich von Daturin und Hyoscyamin in den genannten Pflanzentheilen nachweist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 154—57. 14. Februar. [15. Jan.] Halle.)

Ladenburg, Zur Constitution des *Tropins.* Tropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhitzt, giebt ein wohl charakterisirtes, schwer lösliches Jodür von der Formel $C_8H_{17}NJ_2$, welches der Vf. Hydrotropinjodür nennt. Dasselbe entsteht nach der Gleichung: $2C_8H_{15}NO + 4HJ + 4P + 10H_2O = 2C_8H_{17}NJ_2 + 4PO_3H_3 + 4H_2$. Daneben verläuft noch eine zweite Reaction indem das Tropin unter Wasserabspaltung in Tropidin verwandelt wird, dessen Jodhydrat in den Mutterlaugen enthalten ist. Das Hydrotropinjodür verhält sich wie das Jodhydrat einer jodhaltigen Base. Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird daraus die Base $C_8H_{15}NO$ abgeschieden, welche sich in ihren Eigenschaften wesentlich von Tropin, ebenso auch von dem kürzlich aus Hyoscin dargestellten Pseudotropin unterscheidet. Der Vf. nennt sie vorläufig *Metatropin.* Die Bildung des Metatropins aus dem Hydrotropinjodür erklärt sich unter Annahme einer Oxydation, welche allerdings ungewöhnlich erscheint. Würde man aber dem schwerlöslichen Jodür, was doch noch möglich ist, die Formel $C_8H_{15}NJ_2$ geben, so wäre die Isomerie zwischen Tropin und Metatropin schwer verständlich, während sie unter der Annahme, dass nicht die bei der Bildung von Hydrotropinjodür aufgenommenen Wasseratome oxydirt werden, einigermassen erklärt wird. Wie dem auch sei, so ist durch diese Untersuchung eine gewisse Analogie zwischen Neurin und Tropin dargethan, welche mit Bestimmtheit die Gruppe OH im Tropin erkennen lässt. Weitere Versuche, um die Constitution des Tropins aufzuklären, wurden ausgeführt; unter andern trockne Destillation mit Natronkalk, woraus sich indess positive Anhaltspunkte nicht ergaben, mit Ausnahme der Hypothese, es könne ein dem Hydrotropinjodür entsprechendes Bromür aus Valerylenbromür $C_5H_8Br_2$ und Trimethylamin gewonnen werden. Die Ausführung ergab in der That die Entstehung eines Bromürs $C_8H_{17}NBr_2$, doch sind die hieraus gewonnenen Verbindungen mit den aus Tropin dargestellten nur isomer. Vf. fügt hieran noch die Mittheilung anderer Versuche, auf welche verwiesen sei. (Ber. Chem. Ges. **14,** 227—35, 14. [2] Febr., Kiel.)

Georg Grübler, Ueber ein *krystallinisches Eiweiss der Kürbissamen.* Die Kürbissamen enthalten, wie aus des Vf.'s Untersuchungen hervorgeht, ein Eiweiss, welches leicht in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann; dasselbe krystallisirt in regulären Octaëdern. Die in den Kürbissamen enthaltene Proteïnsubstanz besteht zum weitaus grössten Theile aus diesem octaëdrisch krystallisirenden Eiweisse; letzteres bildet vielleicht den alleinigen Eiweisskörper der Proteïnsubstanz, da noch nicht erwiesen ist, dass das nach Fällung und Krystallisation in den Laugen in geringer Menge gefundene Eiweiss ein anderes ist. Das eingeschlagene Verfahren der Darstellung des krystallinischen Eiweisses (nach Drechsel) unter Anwendung von Salzen ist vor allen anderen jetzt bekannten Methoden dazu geeignet, einen reinen, unveränderten Eiweisskörper in Krystallen zu gewinnen. Die künstlichen Eiweisskrystalle sind in der Krystallform übereinstimmend mit den natürlichen Proteïnkrystallen; eine wesentliche Zersetzung des genuinen Eiweisses infolge der Behandlungsweise zur Darstellung der künstlichen Krystalle ist demnach nicht anzunehmen.

Auch nach dem Verfahren von Ritthausen kann ein Eiweiss gewonnen werden, welches, gleich dem Weyl'schen Vitellin, octaëdrische Krystalle liefert, woraus hervorgeht, dass dasselbe durch die angewandte Methode keine Veränderung erlitten hat. Das frisch gefällte Eiweiss wird schon durch Einfluss freier Kohlensäure verändert. Die Coagulationstemperatur des Eiweisses ist abhängig von dem Salzgehalte der Lösung und steigt entsprechend der Menge des zum Lösen des Eiweisses verwendeten Salzes. Obgleich die aus verschiedenen Salzlösungen erhaltenen krystallinischen Eiweisse sämmtlich dieselbe Krystallform besitzen, ist es doch möglich, dass sie mit geringen Mengen der betreffenden anorganischen Salze Verbindungen bilden, da in dem darauf untersuchten

Eiweisse stets das zur Krystallisation verwendete Salz deutlich nachzuweisen war. Beim öfteren Umkrystallisiren des Eiweisses verschwindet der Phosphorsäuregehalt schliesslich fast vollständig; die Phosphorsäure ist demnach nicht ein integrirender Bestandtheil des Eiweisses, wie etwa des Lecithins oder Nucleïns, sondern vielleicht als Salz mit ihm verbunden, wie Kochsalz, schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium u. s. w. in den beschriebenen Krystallen.

Die krystallinischen Verbindungen des Eiweisses mit alkalischen Erden besitzen ebenfalls octaëdrische Krystallform; sie zeichnen sich gegenüber den Eiweisskrystallen der Salzlösungen durch einen höheren Gehalt an der zur Darstellung benutzten Basis aus, und vertritt hier das Eiweiss die Stelle einer Säure. Das Moleculargewicht dieses Eiweisses berechnet sich aus den Verbindungen der alkalischen Erden für Magnesiaeiweiss auf 8848, für Kalkeiweiss auf 5081, und lässt sich die Verschiedenheit dieser Moleculargewichte vielleicht auf die leichte Veränderlichkeit der Magnesiaverbindung gegenüber der Kalkverbindung zurückführen.

Das krystallinische Eiweiss unterscheidet sich von dem amorphen: 1) durch einen weit geringeren Asche- und Phosphorsäuregehalt; 2) durch einen höheren Gehalt an Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel.

Ein Vergleich der Analysen von aus Chlornatriumlösung amorph (A) und krystallinisch (B) erhaltenem Eiweisse giebt folgende procentische Werthe:

A. Amorphes Eiweiss (nach Barbieri).		B. Krystallinisches Eiweiss.	
C =	51,88 p. c.	C =	53,21 p. c.
H =	7,51 „	H =	7,22 „
N =	18,08 „	N =	19,22 „
S =	0,60 „	S =	1,07 „
O =	21,93 „	O =	19,10 „
	100,00	Asche =	0,18 „
Ache =	1,11 p. c.		100,00.

Danach enthält das krystallinische Eiweiss doppelt so viel Schwefel, als das amorphe, und einen Mehrgehalt an Kohlenstoff von 1,5 p. c., und Stickstoff von 1,0 p. c. Dagegen enthält das amorphe Eiweiss ein Plus von 0,47 p. c. H, welches einer Gewichtsmenge von 4,30 p. c. H_2O entsprechen würde.

Vergleicht man die procentische Zusammensetzung des krystallinischen Eiweisses mit dem amorphen in der Weise, dass die procentischen Werthe der einzelnen Bestandtheile des krystallinischen auf C 51,88 berechnet werden, so ergiebt sich in nachstehenden Zahlen (C.) ein Minus von 2,52 p. c.

C.		D.	
C =	51,88 p. c.	C =	51,88 p. c.
H =	7,04 „	H =	7,23 „
N =	18,74 „	N =	18,08 „
S =	1,04 „	S =	0,60 „
O =	18,62 „	O =	19,69 „
Asche =	0,16 „		97,48.
	97,48		

Nehmen wir dieses Minus als Wasser an und ziehen von den Zahlen der Barbieri'schen Analyse die entsprechende Menge Wasserstoff und Sauerstoff ab, so erhalten wir die Zahlen D., welche mit den von dem Vf. für das krystallinische Eiweiss gefundenen hinreichend übereinstimmen, um die Annahme zu unterstützen, dass beide Eiweisspräparate sich in ihrer Zusammensetzung nur durch einen verschiedenen Wassergehalt unterscheiden. Barbieri's amorphes Eiweiss musste demnach eine gewisse Menge Wasser enthalten, welches bei 110° noch nicht entweicht. (Journ. prakt. Chem. **23**. 97—137. Ende Jan. [Aug. 1880.] Leipzig, physiol. Inst.)

A. Bleunard, Ueber die *Spaltungsproducte der Proteïnsubstanzen.* Der Vf. hat gezeigt, dass das Brom bei Gegenwart von Wasser auf Glykoproteïn $C_6H_{12}N_2O_4$ oxydirend wirkt, und dass die Producte Glykokoll und eine Verbindung $C_4H_7NO_3$ sind. Letztere konnte bisher nicht im reinen Zustande gewonnen werden. Auf folgendem Wege indess lässt sich dies, wie neuere Versuche gezeigt haben, erreichen.

Das Glykoproteïn wird bei einer Temperatur, die 40° nicht überschreiten darf, mit Brom gesättigt und darauf mit einer hinreichenden Menge Silbercarbonat behandelt, um alle

Bromwasserstoffsäure als Bromsilber zu fällen. Man nimmt diese Fällung in vortheilhafter Weise in der Kälte vor. Die filtrirte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch das mit der Säure verbundene Silber niederfällt. Um die Trennung der letztern zu bewirken, dampft man die filtrirte Lösung im Vacuum zur Trockene und erschöpft den Rückstand mit siedendem Alkohol; hierauf wird filtrirt, die alkoholische Lösung eingedampft und der neue Rückstand mit kaltem Alkohol aufgenommen, welcher nur die Säure löst und das Glykokoll ungelöst lässt. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Eindampfen eine gelbe, amorphe, bei 100° syrupartige Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur brüchig ist. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_4H_7NO_3 + {}^1/_2H_2O$. Die Verbindung ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer. Der Vf. hat aus dem Verhalten der Glykoproteïne zu Brom geschlossen, dass diese aus einer Verbindung des Leucins mit den Leuceïnen entstehen. Nun aber hat SCHÜTZENBERGER durch Einwirkung von Barythydrat auf Fischblase eine reichliche Menge eines syrupartigen Körpers von der Zusammensetzung $C_4H_7NO_2 + {}^1/_2H_2O$ erhalten; denselben konnte Vf. aus Hirschhorn darstellen, und es war interessant, zu versuchen, ob diese Verbindung, welche ein Leuceïn ist, bei der Oxydation mittels Brom ebenfalls die Verbindung $C_4H_7NO_3 + {}^1/_2H_2O$ giebt. Der Versuch ergab, dass dieses Leuceïn Brom im Verhältniss der Gleichung:

$$(C_4H_7NO_2 + {}^1/_2H_2O) + H_2O + 2Br = 2BrH + (C_4H_7NO_3 + {}^1/_2H_2O)$$

absorbirt. Die Reaction des unter diesen Umständen erhaltenen sauren Körpers auf Kupfercarbonat ist dieselbe, wie die des vorher beschriebenen aus Glykoproteïn erhaltenen. Wenn nun die Glykoproteïne durch eine Verbindung eines Leucins und eines Leuceïns entstehen, so muss dies, da beide stets wasserhaltig sind, unter Elimination von Wasser erfolgen, ähnlich wie bei der Aetherification. Man hat z. B.:

$$C_6H_{12}N_2O_4 = C_2H_5NO_2 + (C_4H_7NO_2, {}^1/_2H_2O) - {}^1/_2H_2O$$

oder

$$C_{12}H_{24}N_4O_8 = 2(C_2H_5NO_2) + C_8H_{16}N_2O_5 - H_2O.$$

Hiernach würde es passend sein, die Aequivalente der Glykoproteïne und der Leuceïne zu verdoppeln und dafür die Formeln:

$$C_mH_{2m}N_4O_8, \text{ resp. } C_nH_{2n}N_2O_5$$

anzunehmen.

Erhitzt man eine Lösung des Körpers $C_4H_7NO_3 + {}^1/_2H_2O$ mit wasserhaltigem Kupfercarbonat, so erhält man eine schöne blaue Flüssigkeit, welche, im Vacuum zur Trockne eingedampft, einen blaugrauen pulverförmigen Rückstand hinterlässt. Durch Alkohol wird dieses Pulver in zwei Theile getheilt: einen in Wasser löslichen, beim Abdampfen eine amorphe blaue Masse hinterlassenden, und einen unlöslichen, welcher nach dem Eintrocknen ebenfalls wie eine amorphe Masse erscheint, die verschiedenfarbige rothe, blaue, violette etc. Reflexe zeigt. Nach der Analyse würde der löslichen Verbindung die Formel $(C_4H_7NO_3)_2 + CuO$ und der unlöslichen $C_4H_7NO_3 + CuO$ zukommen.

Die Oxyde und Carbonate des Bleies, Zinks, Quecksilbers und Silbers verbinden sich ebenfalls mit $C_4H_7NO_3 + {}^1/_2H_2O$, dagegen die Metalle aus der Eisengruppe nicht. (C. r. **92.** 458—60. [28.*] Febr.)

F. Schaffer, Zur Kenntniss des *Mykoproteïns.* Aus Fäulnissbacterien dargestelltes Mykoproteïn (Vergl. NENCKI **80.** 24) wurde mit Kali geschmolzen, die Schmelze im Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure destillirt. Das saure Destillat hatte neben einem eigenthümlich widrigen, an Skatol erinnernden Geruch auch deutlich denjenigen nach Blausäure und höheren Nitrilen. Mit den Wasserdämpfen gingen braune Oeltropfen über, die beim Stehen krystallinisch erstarrten, die aber der geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnten. Die Destillation wurde solange fortgesetzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Es wurde nun zunächst mit Normalnatronlauge der Säuregrad des Gesammtdestillates bestimmt, sodann die ganze Flüssigkeit mit Natron neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der abgewogene ätherische Auszug hinterliess nach Abdestilliren des Aethers einen geringen öligen Rückstand, der mit Wasser versetzt und destillirt, minimale Mengen Indol und Skatol lieferte. Die Anwesenheit dieser Sub- tanzen wurde, abgesehen von dem charakteristischen Geruch, noch durch die Reactionen rauchender Salpetersäure und Pikrinsäure constatirt. Der Retortenrückstand, mit ver- ter Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab jetzt ein Destillat, aus welchem durch *wasser das Phenol* als Tribromphenol ausgeschieden wurde. Die Menge des er- *ten Tribromphenols* betrug 0,0454 g, entsprechend 0,0129 g Phenol oder 0,15 p. c. von *Gewichte des* angewandten Mykoproteïns.

Das ursprüngliche, mit Aether ausgeschüttelte Destillat, welches die flüchtigen Fettsäuren als Natronsalze enthielt, wurde auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft, filtrirt, mit verdünnter SO_4H_2 übersättigt und wiederum destillirt. Da die Menge der übergegangenen Fettsäuren für ihre Trennung zu gering war, so wurde das Destillat mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Eine Silberbestimmung des getrockneten Niederschlages ergab 50,29 p. c. Ag. Valeriansaures Silber, welchem Salze diese Zahl am nächsten steht, verlangt 51,6 p. c. Ag. Wollte man den Säuregrad des Gesammtdestillates auf Valeriansäure beziehen, so würde dies 38 p. c. von dem Gewichte des angewandten Mykoproteïns entsprechen.

Der von der Destillation der Kalischmelze mit verdünnter Schwefelsäure hinterbliebene Retortenrückstand wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt und eingedampft. Nach wiederholter Filtration des ausgeschiedenen schwefelsauren Kaliums wurde schliesslich ein Syrup erhalten, aus welchem in kurzer Zeit Leucin auskrystallisirte. Die Mutterlauge davon zeigte, noch mehr eingeengt, ausser den Leucinkugeln noch eine zweite, in concentrischen Blättchen krystallisirende Substanz, die jedoch aus den syrupösen Laugen nicht zu isoliren war.

Hierdurch ist das Mykoproteïn, als zu der Gruppe der echten Eiweissstoffe gehörig, charakterisirt. Namentlich ist der Nachweis des Phenols, welches durch weitere Zersetzung des Tyrosins durch schmelzendes Kali entsteht, hierfür beweisend. Unter den Acidalbuminen, denen es noch am nächsten verwandt ist, ist es vielleicht in den Lösungen neutraler Salze das schwerlöslichste. — Nach des Vf. Bestimmungen trübt sich eine 1 procentige Mykoproteïnlösung schon bei einem Gehalte von 1 p. c. Kochsalz, und bei dem Gehalte von 2 p. c. NaCl ist die Ausscheidung dieser Eiweissmaterie eine fast vollständige.

Spätere Untersuchungen müssen ferner die Frage entscheiden, ob das Mykoproteïn als solches in der Hefe und den Spaltpilzen enthalten ist, oder, was wahrscheinlicher, ähnlich wie das Syntonin, aus dem Myosin erst durch die Einwirkung der Säure auf einen in diesen Organismen enthaltenen genuinen Eiweisskörpern entstanden ist. (Journ. pr. Chem. **23**. 302—4. 10. Febr. Bern. Nencki's Lab.)

F. A. Flückiger, Notizen über *das Canangaöl* oder *Ilang-Ilang-Oel.* Der Vf. giebt eine durch eine Abbildung erläuterte Beschreibung der Stammpflanze dieses wohlriechenden Oeles, Cananga odorata (Hooker Fil & Thomson) aus der Familie der Anonaceen, weshalb das Oel auch in manchen Preislisten Oleum Anonae oder Oleum Unonae heisst. In chemischer Beziehung ist das Canangaöl interessant geworden durch den von Gal geführten Nachweis, dass es Benzoësäure, ohne Zweifel in Form von Ester (**73**. 487) enthält. Dies ist durch eine vom Vf. veranlasste, von **Adolf Convert** ausgeführte Prüfung bestätigt worden, doch scheint die Menge des Benzoësäureesters sehr gering zu sein. Ausserdem enthält das Oel noch ein Phenol und eine Substanz, die sich wie ein Aldehyd oder ein Keton verhält, insofern man beim Schütteln mit Natriumdisulfid die Bildung einer sehr geringer Menge von Krystallen beobachtet. (Arch. Pharm. [3] **18**, 24—31, Ende Jan).

7. Analytische Chemie.

E. W. Prevost, Versuche zur *Beschleunigung der Bestimmung der löslichen Salze im Boden.* Vf. vermischte den Boden mit Calciumsulfat und Bariumcarbonat, um die Filtration zu beschleunigen, erhielt aber in keinem Falle ein befriedigendes Resultat. (Chem. News. **43**. 93. 25. [17.] Febr. London. Chem. Soc.)

Thomas M. Drown, Ueber die *Bestimmung des Schwefels in Sulfiden, in Kohle und in Coaks.* Die meisten Sulfide, Blenden, Pyrite etc. werden durch die vereinigte Wirkung von Alkalihydrat und Brom und schliesslichen Zusatz von Salzsäure vollständig gelöst. Das Verfahren ist folgendes: das sehr fein gepulverte Mineral wird zuerst in einem Becherglase mit Natriumhydrat von 1,25 spec. Gew. erhitzt, hierauf setzt man vorsichtig Brom bis zur Uebersättigung und zuletzt Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu. Bleibt etwas von dem Sulfid ungelöst, so wird die Operation wiederholt. Es ist durchaus nöthig, das Mineral sehr fein zu pulvern. Anstatt freies Brom anzuwenden, kann man auch eine gesättigte Lösung von Brom in Bromkalium mit gleichem Erfolge benutzen. Der Process wird in vortheilhafter Weise vereinfacht, indem man sich eine gesättigte Lösung von Brom in concentrirtem Alkali darstellt. Zu diesem Zwecke versetzt man eine Lösung von Aetznatron von 1,25 spec. Gew. mit Brom, bis nichts mehr aufgenommen wird, und fügt dann soviel Natronhydrat hinzu, bis kein freies Brom in der Flüssigkeit mehr enthalten ist. Mit dieser Lösung operirt man folgendermaassen. Das fein gepulverte Mineral wird mit etwa 10 ccm der Lösung übergossen, erhitzt und dann *mit Salzsäure bis zur sauren Reaction* versetzt. Dies wiederholt man zweimal mit Zusatz

von 20 ccm und darauf folgender Sättigung mit Salzsäure. Man braucht also im Ganzen 50 ccm Lösung und die Salzsäuremenge soll nicht mehr betragen, als jedesmal nöthig ist, um die Flüssigkeit eben sauer zu machen. Nach dem letzten Zusatz wird der Inhalt des Glases zur Trockene eingedampft und in einem Luftbade auf 110—115° erhitzt, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Der Rückstand wird mit Salzsäure aufgenommen, filtrirt und die Schwefelsäure mit Chlorbarium bestimmt. Diese Methode ist wohl geeignet zur Analyse von Kohlen, wofür der Vf. Belege anführt. (Chem. News. **43**. 89—90. 25. Febr.)

Berthelot, Einige Bemerkungen über den *Character der Gase und Dämpfe chlorhaltiger organischer Verbindungen.* Man weiss, dass die Gegenwart flüchtiger, chlorhaltiger Verbindungen, wie z. B. Chloroform im Blut oder in organischen Flüssigkeiten nachgewiesen werden kann, indem man ihre Dämpfe mit Luft oder Wasser gemischt durch eine rothglühende Porcellanröhre leitet. Das Chlor wird dann zum Theil frei und verwandelt sich zum andern Theil zu Chlorwasserstoff. Die Gase werden durch eine Lösung von Silbernitrat geleitet und erzeugen darin einen weissen Niederschlag. Durch den elektrischen Funken und durch Verbrennung werden diese chlorhaltigen Verbindungen ebenfalls zersetzt, und das Chlor kann durch Silberlösung nachgewiesen werden. Indess hat Vf. öfters Gelegenheit gehabt, verschiedene Fehlerquellen bei dieser Art der Untersuchung zu beobachten, welche in dem Auftreten von Cyanwasserstoff und Acetylen begründet liegen. Die Gegenwart des ersteren macht die Nachweisung des Chlors und des Chlorwasserstoffs zweifelhaft, weil das Cyansilber dem Chlorsilber sehr ähnelt und gleichfalls in einer Lösung von salpetersaurem Silber entsteht, selbst wenn diese stark mit Salpetersäure versetzt ist. Das Acetylen seinerseits schlägt das Silbernitrat nieder unter Bildung von Acetylensilber. Das Auftreten dieser beiden Gase ist besonders in denjenigen Fällen zu fürchten, wo die Zersetzung durch Erhitzen bei Gegenwart einer ungenügenden Menge von Sauerstoff ausgeführt wird. Es genügt, dass die Chlorwasserstoffgase nur ein wenig Ammoniak, welches sich nicht bei der Zersetzung animalischer Substanzen bildet, enthalten, damit bei Rothglühhitze Cyanwasserstoff entstehe. Unter dem Einfluss des electrischen Funkens verwandelt sich selbst freier Stickstoff bei Gegenwart von Kohlenwasserstoff in Cyanwasserstoff. Was das Acetylen betrifft, so bildet es sich sowohl durch Einwirkung der Rothglühhitze auf gasförmige Kohlenwasserstoffe, als auch bei der unvollkommenen Verbrennung und bei der Zersetzung durch den elektrischen Funken.

Hieraus folgt, dass die Bildung eines weissen Niederschlages in der neutralen oder schwach sauren Silberlösung noch nicht als genügender Beweis für das Vorhandensein von Chlor oder Chlorwasserstoff gelten darf. Man kann diese Fehlerquellen aber in folgender Weise vermeiden: Das Acetylensilber, wenn es einmal gebildet ist, löst sich nicht unmittelbar in verdünnter Salpetersäure wieder auf, wohl aber in concentrirter und siedender Säure, wonach die Flüssigkeit beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser völlig klar bleibt. Im Uebrigen lässt sich auch die Bildung des Acetylenniederschlages von vornherein vermeiden, wenn man die Silberlösung vorher stark mit Salpetersäure versetzt, für die Cyanwasserstoffsäure aber genügt die Vorsichtsmassregel nicht. In diesem Falle muss man zuerst die Gase in reinem Wasser lösen, dann dieses einige Zeit lang kochen, um die Cyanwasserstoffsäure zu entfernen, wobei zugleich das gelöste Acetylen entweicht. Der Chlorwasserstoff dagegen bleibt in der Flüssigkeit, weil er mit dem Wasser ein Hydrat bildet, welches weniger flüchtig als Wasser ist. (C. r. **92**. 267—68. [7.*] Febr.)

N. Bronnikoff, *Notiz zu den colorimetrischen Methoden der Ammoniak- und Salpetrigsäurebestimmung.* Vf. stellte Versuche an über die Empfindlichkeit der Ammoniakbestimmungsmethode mittels NESSLER's Flüssigkeit, sowie der Bestimmungsmethode der salpetrigen Säure mit Metadiamidobenzol, und gelangte zu dem Resultate, dass im ersteren Falle +10 p. c. Ammoniak keinen Unterschied der Färbung wahrnehmen lassen, während im letzteren Falle +10 p. c. salpetrige Säure einen genügenden Farbenunterschied hervorbringen. Vf. glaubt annehmen zu dürfen, dass diese Ungenauigkeit mehr wenigen, aber colorimetrischen Methoden anhaftet. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 50—52. Jan.)

Fleischer, Ueber die *Werthbestimmung der im Wasser nicht löslichen Phosphorsäure.* Vf. giebt eine Zusammenstellung der Bedenken, welche aus den neueren Arbeiten über die Bestimmung der in citronensaurem Ammon löslichen Phosphorsäure gegen diese Bestimmungsmethode sich herleiten lassen. (Naturf.-Vers. Danzig; Landw.-Vers.-Stat. **26**. 355—60.)

Malvern W. Iles, *Analyse bleihaltiger Schlacken und Silicate.* 45—50 g reines Kaliumhydroxyd werden in einem Silbertiegel geschmolzen, bis die Masse in ruhigem Flusse ist (Inhalt des Silbertiegels 70 ccm). Nach dem Abkühlen bedeckt man die Oberfläche mit 1 g des fein gepulverten Silicates und erhitzt vorsichtig, bis alles geschmolzen ist, und noch etwa 30 Minuten danach. Hierbei bilden sich Kaliummanganat, -silicat und -aluminat, und das Eisen bleibt als Oxyd zurück; kurz, das Resultat ist dasselbe, als wenn man die Schlacke in einem Platintiegel mit Alkalicarbonat schmilzt. Das Blei

greift den Silbertiegel nicht im mindesten an, wogegen es beim Aufschliessen des Silicates in Platintiegeln diesen bekanntlich zerstört. Nach dem Erkalten wird die Schmelze erst mit Wasser und dann in bekannter Weise weiter behandelt. (Chem. News **43.** 18. Februar.)

Beilstein und **L. Jawein,** *Bestimmung und Trennung einiger Metalle.* I. *Directe Trennung des Mangans von Eisen.* Classen publicirte unlängst eine Trennungsmethode des Mn von Fe durch Fällen des ersteren Metalles aus essigsaurer Lösung in Form von Oxalat. Auch die Vff. beschäftigten sich mit demselben Gegenstande und fanden zwei Trennungsmethoden, deren eine sich durch ihre leichte Ausführbarkeit empfiehlt.

1. Die erste Methode basirt darauf, dass Jod aus einer Lösung von Kaliummangancyanür schon in der Kälte alles Mangan fällt:

$$4KCy.MnCy_2 + 14J + 2H_2O = MnO_2 + 4HJ + 4KJ + 6CyJ,$$

während Eisen aus der analogen Verbindung nicht gefällt wird. Bei der Ausführung wird die beide Metalle enthaltende Lösung in überschüssige Lösung von Cyankalium eingetragen. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde ist der anfangs entstandene Niederschlag wieder verschwunden, bis auf eine geringe Trübung von $Fe_2(OH)_6$. Letzteres wird am Filter gesammelt, in einigen Tropfen verdünnter HCl gelöst, weiter wie früher behandelt und mit der ersten Flüssigkeit vereinigt. In die vereinigte Lösung wird alsdann so lange festes Jod eingetragen, bis es die Lösung dunkel gefärbt hat. Der Ueberschuss an Jod wird endlich mit KOH entfernt. Der Manganniederschlag wird gesammelt, gewaschen, in HCl gelöst, aus der heissen Lösung mit Schwefelammonium gefällt und als Sulfid gewogen. Resultate sehr genau. Unangenehm ist bei dieser Methode nur der grosse Verbrauch an Jod, das aber aus dem Filtrate mittels roher Salpetersäure fast ganz wieder gewonnen werden kann.

2. Die zweite Methode basirt auf der von den Vff. entdeckten Eigenschaft der Mangansalze, beim Erhitzen mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali alles Mangan als MnO_2 fallen zu lassen. Die Ausführung ist höchst einfach. Die Lösung beider Metalle in Salpetersäure (spec. Gew. 1,39) wird bis zum Sieden erhitzt und allmälig $KClO_3$ eingetragen; alsbald scheidet sich alles Mangan aus. Der noch eisenhaltige Niederschlag wird gesammelt, gewaschen, in HCl gelöst, die Lösung verdampft, der Rückstand in HNO_3 gelöst und wie früher mit $KClO_3$ behandelt. Der jetzt entstehende Niederschlag enthält nur noch Spuren von Fe, die für die nachfolgende Titration des Mn mit Jodlösung belanglos sind. Resultate genau.

II. *Quantitative Bestimmung von Zink.* Die von den Vff. empfohlene Methode ist eine elektrolytische. Die salpetersaure oder schwefelsaure Zn-Lösung wird mit Aetznatron bis zur beginnenden Fällung zersetzt, sodann KCy zugefügt, bis die Lösung klar wird. In diese werden die Platinelektroden von vier Bunsen'schen Elementen eingesenkt, bei zu starker Erwärmung die Zersetzungszelle in kaltes Wasser gestellt. Nach vollzogener Ausfällung wird die Elektrode herausgenommen, das Zink mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether abgewaschen, im Exsiccator getrocknet. Nachdem gewogen wurde, löst man das Zn in HCl und HNO_3 auf und bringt die gereinigte Elektrode nochmals in die Lösung der Zersetzungszelle, um sich der vollständigen Ausfällung zu vergewissern. Resultate sehr befriedigend.

III. *Quantitative Bestimmung von Cadmium.* In salpetersaurer Cd-Lösung wird der Säureüberschuss durch Aetzalkali entfernt, dann KCy in dem Maasse zugesetzt, bis sich der entstandene Niederschlag eben wieder gelöst hat. Die Concentration der Cd-Lösung soll etwa 0,2 g auf 75 ccm Flüssigkeit betragen. Das die Lösung enthaltende Glas wird in ein Gefäss mit kaltem Wasser gebracht, die Elektroden eingesenkt und die Zersetzungszelle sorgfältig mit einer Glasplatte zugedeckt, da die Flüssigkeit während der Zersetzung stark schäumt. Vff. benutzten drei Bunsen'sche Elemente mit Zinkcylindern von 15 cm Höhe, die Kohle in Salpetersäure. Im Mittel wurden pro Stunde 80—90 mg Cd abgeschieden. Zum Schlusse müssen das Deckglas, sowie die Elektroden und Glaswände abgespült und der Strom noch einige Zeit unterhalten werden. Das an der Kathode abgelagerte Cd wird zuerst mit H_2O, dann mit Alkohol abgewaschen und schliesslich über der heissen Luft einer Platinschale (Hampe, Ztschr. f. anal. Chem. **13.** 182) getrocknet. Resultate sehr genau: 0,1676 statt 0,1679 Cd. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 9—18. Jan.)

F. Field, Ueber *Auffindung kleiner Mengen Platin.* Es ist bekannt, dass eine Lösung von Platinchlorid, wenn man sie mit einem geringen Ueberschuss von Jodkalium versetzt, durch Bildung von Platinjodid eine rothe Färbung annimmt, welche, wenn die Lösung genügend concentrirt ist, sehr dunkel, beinahe schwarz erscheint. Diese Reaktion kann, wie der Vf. gezeigt hat, zur Nachweisung sehr kleiner Mengen Platin benutzt werden. Er löste 0,1 g Platin in Königswasser, dampfte vorsichtig zur Trockene, bis jede *Spur von Salpetersäure verjagt* war und löste den Rückstand in 1000 ccm Wasser, sodass

der Platingehalt der Lösung 0,0001 war. Wurde ein Tropfen Jodkaliumlösung hinzugesetzt, so entstand sogleich eine dunkelrosa Färbung, ähnlich wie die einer concentrirten Lösung von Cobaltnitrat. Ein Tropfen der Platinlösung wurde in ein geräumiges Becherglas gegeben und mit einer Jodkaliumlösung versetzt. Diese blieb zuerst einige Minuten lang farblos, wurde aber bald schön rosa wie die Lösung eines Mangansalzes; nach einigen Stunden war die Färbung sehr intensiv. Vf. beschreibt das Verfahren, wie man auf diesem Wege Platin neben den übrigen schweren Metallen nachweisen kann. (Chem. News. **43**. 75. 18. Febr.)

H. Fleck, Ueber die *Werthbestimmung des Bleihyperoxydes.* Die bequemste Methode besteht darin, eine abgewogene Menge (0,5 g) in eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak zu bringen, nicht mehr Salzsäure als zur Zersetzung des Superoxydes erforderlich ist zuzusetzen, dann zu erwärmen, die Flüssigkeit mit ausgekochtem Wasser zu verdünnen und nach dem Abkühlen mit Ammoniak zurückzutitriren. Das Verfahren ist aber nicht ganz genau, sondern die Resultate schwanken, je nachdem die Flüssigkeiten sauer, verdünnt oder abgekühlt sind. Besser und zuverlässiger ist das andere Verfahren, welches darin besteht, dass man der abgewogenen Menge in einem Kölbchen mit Gasentbindungsrohr mit verdünnter Salzsäure erhitzt, das dadurch entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung leitet und das abgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt. (Rep. anal. Chem. 1881. 82—83. 15. März. Dresden.)

Louvet, Bestimmung des *Alauns und des Gypses im Wein.* 200 ccm Wein wurden eingedampft, verkohlt und eingeäschert, die Asche sodann in einem Platintiegel mit etwa 3 g kohlensaurem Natrium (erhalten durch Zersetzung von essigsaurem oder oxalsaurem Natrium) geschmolzen. Hierdurch sollen der Kalk, die Magnesia und das Eisenoxyd in unlösliche Carbonate verwandelt werden. Die geschmolzene Masse wird in dem Tiegel selbst mehrmals mit heissem destillirten Wasser übergossen und die Lösung filtrirt. Da dieselbe etwas Natriumaluminat enthalten kann, so versetzt man sie mit reiner Salzsäure in sehr geringem Ueberschuss und fügt hierauf einen grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natrium hinzu, wodurch Aluminiumhydrat abgeschieden wird. Erhält man bei dieser Operation eine nennenswerthe Menge dieser Base, so sammelt man sie auf einem tarirten Filter, welches man zunächst nicht wäscht, sondern aufbewahrt, um es später, wenn nöthig, noch einmal zu derselben Operation zu benutzen. Die filtrirte Lösung enthält nun nichts weiter, als alkalische Basen und kann zur Bestimmung derselben benutzt werden. (Siehe weiter unten.)

Der in heissem Wasser unlösliche Antheil der Schmelze kann den Hauptantheil des Aluminiums enthalten. Um es von den Erdcarbonaten zu trennen, schmilzt man die unlösliche Masse lange Zeit und bei möglichst starker Hitze mit einigen Grammen reinem kaustischen Natron und behandelt nachher diese zweite Schmelze im Tiegel selbst mit destillirtem Wasser mehrmals hinter einander bis zur vollständigen Erschöpfung. Die Lösungen werden vereinigt und wie oben zuerst mit wenig überschüssiger Salzsäure und dann mit reichlich überschüssigem Natriumcarbonat behandelt. Man erhält hier je nach dem Alaungehalt des Weines einen mehr oder weniger reichlichen gelatinösen Niederschlag, den man absetzen lässt, von der Flüssigkeit durch Decantation trennt und durch 3—4 malige Decantation mit reinem destillirten Wasser auswäscht, bis die klare Lösung Silbernitrat nicht mehr trübt. Hiernach bringt man den Niederschlag auf das bereits benutzte gewogene Filter, trocknet, glüht und wägt ihn und zieht dann von dem Gewichte dasjenige der Asche eines gleichgrossen Stückes Filtrirpapier ab, woraus sich das Gewicht des Al_2O_3 ergiebt. Nachdem man dasselbe auf 1 l Wein bezogen hat, multiplicirt man es für Kalialaun mit 9,237 und für Ammoniakalaun mit 8,826.

Zur Bestimmung des Gypses im Wein verfährt man gewöhnlich nach Marty, indem man den Eindampfungsrückstand glüht, die Asche mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, filtrirt, mit Chlorbarium fällt und endlich den schwefelsauren Baryt wägt und das Gewicht desselben auf Kaliumdisulfat umrechnet. Andererseits versetzt man 100 ccm Wein mit dem doppelten Volum Alkohol von mindestens 95 p. c., wodurch sich, wenn der Wein gegypst war, mehr oder weniger rasch die Sulfate abscheiden. Hierbei ist zu bemerken, dass dieses Verfahren, wenn Alaun zugegen war, ungenaue Resultate giebt, wovon sich Vf. in mehreren Fällen überzeugt hat; es ist deshalb stets nöthig, nach Bestimmung der Sulfate auch noch den Alaungehalt zu bestimmen. Eine sehr gute Vorsichtsmassregel, welche häufig übersehen zu werden scheint, besteht darin, zur Vergleichung in einem Weine von demselben Ursprung Kali und Kalk zu bestimmen, wodurch man wichtige Anhaltspunkte gewinnt, um mit Sicherheit urtheilen zu können, ob eine Verfälschung mit Alaun oder Gyps vorliegt.

Erhält man mindestens 3 g Schwefelsäure, 2 g Kali, mehr als 30 cg Kalk und wenig *oder gar keine Thonerde, so* darf man auch auf einen übermässigen und verwerflichen *Zusatz von Gyps schliessen.* Findet man 10—40 cg wasserfreies Aluminiumoxyd und da-

neben einen Ueberschuss von Kali und Schwefelsäure, so ist gegründeter Verdacht auf eine betrügerische Verfälschung mit Alaun vorhanden. Wenn endlich bei 10—40 g wasserfreienAluminiumoxydes kein Ueberschuss von Kali gefunden wird, so darf man auf Verfälschung mit Ammoniakalaun schliessen. (Journ. Pharm. Chim. [5.*] **3.** 285—89. März.)

Ch. Brame, Ueber den *Nachweis von Cyanwasserstoffsäure* einen Monat nach dem Tode in einem Vergiftungsfalle. Ein Kaninchen und eine Katze wurden am 15. Januar d. J. mit ungefähr 1 g reiner, frisch bereiteter Cyanwasserstoffsäure vergiftet, indem man die Flüssigkeit auf die Zunge brachte. Nach einigen heftigen Bewegungen trat der Tod ein. Beim Kaninchen schnitt man den Unterleib auf, die Katze liess man intact und begrub beide in dem mit Schnee bedeckten Erdboden am Fusse eines Baumes. Einen Monat nachher wurden die Cadaver ausgegraben; sie erwiesen sich als noch vollkommen erhalten und zeigten durchaus noch keinen Geruch. Der Magen wurde ausgeschnitten und mit Wasser destillirt, ebenso auch andere Körpertheile. Die Versuche ergaben, dass die Blausäure nach Ablauf eines Monates noch vollkommen erhalten war und zwar sowohl in den Geweben, als auch namentlich im Magen. Mit den Geweben scheint sie sich inniger zu verbinden. Bei den Carnivoren ist es schwierig, sie durch Oxydation zu extrahiren, leichter dagegen bei den Herbivoren. (C. r. **92.** 426—27. [21.*] Febr.)

Jul. Schenkel, Zur *Petroleumprüfung.* Vf. empfiehlt: 1. Petroleum, welches unter 140°C. mehr als 5 Volumprocente und über 300°C. mehr als 10 Volumprocente Destillat giebt, zu verwerfen; 2. den Handelswerth des Petroleums durch die Anzahl Volumprocente, welche zwischen 145 und 300°C. überdestillirten, zu bestimmen. Hiernach wäre als 100procentiges oder Normalpetroleum dasjenige zu bezeichnen, welches zwischen 145 und 300°C. vollständig überdestillirt. (Rep. anal. Chem. 1881. 84. 15. März. Braunschw.)

Kleine Mittheilungen.

Kochen und Heizen mit Leuchtgas, von A. Buhe. Die Herstellung von entleuchteten Flammen zum Kochen und Heizen hat nicht nur den Zweck, das lästige Berussen der Töpfe zu verhüten, sondern auch, im Gefolge dieses, eine ungünstige Verwerthung des Leuchtgases zu verhindern. Es soll hiermit nicht gesagt sein, dass allgemein die entleuchtete Flamme mehr Wärme entwickelt, resp. das Gas besser verwerthet, als die leuchtende Flamme; freibrennend wird das Gas, auf die eine oder andere Weise verbraucht, stets dieselbe Wärmemenge hergeben.

Zur Entleuchtung von Gas aus westphälischen Kohlen werden pro 100 l Gas durchschnittlich 220 l Luft gebraucht; für Gas aus anderen deutschen Kohlensorten und auch aus der gewöhnlichen englischen Gaskohle stellt sich das Verhältniss nicht wesentlich anders; das stark leuchtende Boghead-Gas gebraucht dagegen ca. 500 l Luft. Zur vollständigen Verbrennung des gewöhnlichen Leuchtgases werden durchschnittlich ca. 560 l Luft pro 100 l Gas gebraucht, also ca. $2^1/_2$ Mal so viel als zur Entleuchtung allein, so dass also ca. 40 p. c. Luft zur Entleuchtung und 60 p. c. zur weiteren vollständigen Verbrennung des Gases verwendet werden. Diese letzteren 60 p. c. Luft entnimmt die entleuchtete Flamme, ähnlich wie die leuchtende Flamme aus der sie umgebenden Luft.

Will man dem Gase von vornherein mehr Luft zumischen, als gerade zu seiner Entleuchtung nothwendig ist, und zwar das halbe oder gar doppelte Volum mehr, so ist dies nur künstlich durch Gebläse etc. möglich. Der Heizeffect des Gases wird dadurch erhöht, die doppelte Luftmenge steigert ihn um ca. 8 p. c. Die Flamme verkleinert sich hierbei und färbt sich hellblau. Kochbrenner mit Luftregulirungsvorrichtungen zu versehen, wie es vielseitig ausgeführt wird, hat hiernach keinen Sinn, ist im Gegentheile nachtheilig und macht die Brenner complicirt.

Der Brenner muss vor Allem so construirt sein, dass er die Flamme nicht nur gut entleuchtet oder etwas mehr darin thut, sondern so, dass die weitere, zur vollständigen Verbrennung des Gases nöthige Luftmenge (ca. 60 p. c.) genügend und allseitig zum brennenden Gase gelangen kann, da sonst immer noch eine unvollständige Verbrennung und infolge dessen ungünstige Verwerthung eintreten kann. Die rationelle Zuführung der weiter benöthigten Luft zum Brenner kann den Heizeffect des Gases oft in überraschender Weise steigern. Durch diese Luftzuführungsvorrichtung wird meist gleichzeitig die Wärmeausstrahlung verringert, oft auch die zugeführte Luft in etwas vorgewärmt. Die unvollständige Verbrennung kennzeichnet sich sofort durch den unangenehmen und schädlichen Geruch, der dabei auftritt.

Sind beide Bedingungen bei einem Brenner erfüllt, wird also die Flamme gut entleuchtet und *verbrennt sie auch ohne Geruch*, so ist hiermit die beste Verwerthung des Gases immer

noch nicht gewährleistet. Die dem Gase zugemischte Luft soll vor ihrer Verbrennung auch möglichst innig mit demselben gemischt sein, wie dies jede andere Gasfeuerung ebenfalls anstrebt, um die Verbrennung möglichst auf einen kleinen Raum zu concentriren und nicht erst unter Bildung einer langen Flamme eintreten zu lassen. Der englische Wallace-Brenner, der unter anderen hierauf besonders Rücksicht nimmt, giebt ganz bedeutend bessere Resultate, als sonst gute Brenner. Das Verhältniss stellt sich ungefähr wie 580:330, so dass mit einem solchen Brenner fast nur die Hälfte des Gases für gleichen Effect verbraucht werden würde. Es ist fehlerhaft, dass jetzt bei den meisten Kochbrennern die Gasausströmungsspitze mit einer einfachen runden Oeffnung versehen wird. Der alte, nach Bunsen's Angaben hergestellte Bunsenbrenner von Desaga in Heidelberg hat eine Ausflussöffnung von beigezeichnetem Querschnitte ⅄, und die Bunsenbrenner, aus Speckstein gefertigt, haben drei kleine runde Ausströmungslöcher; beide Constructionen bewirken jedenfalls die Mischung und den Einzug der Luft besser, als die einfache runde Oeffnung. Fehlerhaft in Betreff der weiteren Luftzuführung sind die grossen brausekopfförmigen Brennerköpfe; das aus den inneren Löchern verbrennende Gas wird selten die nöthige Luftzufuhr erhalten, und infolge dessen riechen Kochbrenner von dieser Construction bei ihrer Benutzung sehr stark und geben einen ungünstigen Effect.

Zur Fortführung des Gas- und Luftgemisches nach der Gasausströmungsspitze sind stets sehr weite Fortführungsröhren nöthig, da die Geschwindigkeit des ausströmenden Gases sonst zu starke Bewegungshindernisse erfährt und die Luft nur mangelhaft einsaugen und ungenügend zu der Brenneröffnung treiben kann.

Das Material des Brennerkopfes, des Brennerringes oder der Brennerröhre, und die Construction desselben spielt ebenfalls keine unwichtige Rolle. Obgleich das Eisen, als ein die Wärme gut leitender Körper, die Temperatur der Flamme erniedrigen und hierdurch den Effect des Gases schädigen muss, wird man doch die Brenner wegen der Haltbarkeit meist aus diesem Materiale fertigen.

Um eine möglichst geringe Abkühlung durch die Eisenbrenner herbeizuführen, soll man alles unnütze Eisen bei denselben und hauptsächlich bei den Auflegekreuzen vermeiden, und bei Placirung solcher Kochringe in Gaskochherden dieselben so lagern und in geeignetes, nicht leitendes Material einbetten, dass ein Ableiten der Wärme so viel als irgend möglich verhütet wird, ohne hierbei, was leicht geschehen kann, die sonstige Luftzuführung durch das Einbettungsmaterial zu beeinträchtigen. Eine ganz empfehlenswerthe und nachahmungswerthe Verbesserung der Handgaskocher ist das Emailliren der Gehäuse derselben; dieselben strahlen dadurch weniger Wärme aus und, was für die Praxis durchaus nicht zu übersehen ist, sie empfehlen sich durch ihr gefälliges Aeussere und können leichter rein erhalten werden, als die gewöhnlichen gusseisernen Kocher.

Die Ausstrahlung von Wärme bei den Kochbrennern nach unten und seitlich hin ist nicht unbedeutend. Bei dem dänischen Kochapparate von Fleischer, wo unter dem Brenner ein Wassergefäss angeordnet ist, nahm das darin befindliche Wasser 110 Wärmeeinheiten auf, oder 5 p. c. von der überhaupt durch das verbrauchte Gas entwickelten Wärme; und dies ist nur ein Theil der nach unten und seitlich hin verloren gehenden Wärme.

Durch die nicht richtige Bemessung der Entfernung des Kochgefässes von der Flamme kann der Effect eines sonst ausgezeichneten Brenners ganz bedeutend vermindert werden. Beim Verbrennen von 1 cbm Gas ergab sich die Menge der Wärmeeinheiten, welche ein bestimmtes Wasserquantum aufnahm, wenn die Entfernung des Bodens vom Kochgefässe von den Brenneröffnungen betrug:

50	40	30	20	10	5 mm
mit 2370	2580	2763	2979	2654	2530 Wärmeeinheiten.

Bei der Entfernung 10 mm ist der Effect des Gases geringer, und noch mehr bei 5 mm Entfernung als bei 20 mm. Der Grund hiervon ist in beiden Fällen vorzugsweise in der unvollständigen Verbrennung des Gases zu suchen. Die richtige Entfernung für den Boden des Kochgefässes von den Brenneröffnungen eines beliebigen Brenners zu finden, hat keine grosse Schwierigkeit, da sie durch wenige Kochversuche festgestellt werden kann. Nicht so leicht ist es bei den Doppelbrennern. Bei dem Ankochen, wo eine grössere Gasmenge verbrannt wird, darf, um der anderweitig nöthigen Verbrennungsluft allseitig den Zutritt zu dem Brenner zu ermöglichen, der Zwischenraum zwischen Brenner und Topfboden nicht zu klein genommen werden, und später bei Verwendung des kleinen Brenners allein ist die Entfernung sehr oft zu gross, weshalb während des Unterhaltens des Kochens eine ungünstige Verwerthung des Gases stattfinden muss. Die besseren Brenner dieser Art sind sogen. Doppelringbrenner, bei denen auch der innere kleinere Brenner ringförmig construirt ist; der innere Ring ist dabei möglichst klein gewählt und mit etwas grösseren Löchern wie der umschliessende äussere Ring versehen, wodurch eine mehr *hohe und den Topf* berührende Flamme entsteht. In der Gasküche sollte ein solcher Doppel*brenner nie fehlen und* selbst bei Beschaffung nur eines Handkochbrenners ist stets die Wahl *dieser Construction zu rathen.* Der dänische Kochring, welcher durch eine verschiedene Kreuz-

bohrung im Hahnkörper einen verschiedenen Gasverbrauch bewirkt, kann den Doppelringbrenner nicht ersetzen.

Obgleich die dänischen Kochringe meist eine sehr gute Entleuchtung des Gases bewirken und, da die einzelnen Flammen sich nicht zu nahe aneinander befinden, die Verbrennung des Gases überhaupt gut bewerkstelligen, auch eine Verstopfung der Brenneröffnungen durch überlaufende Speise nicht leicht eintreten lassen, zeigen sie doch den wesentlichen Uebelstand, dass die Ringe zu gross gewählt sind und infolge dessen das Gas insofern schlecht verwerthet wird, als die Flamme in nicht vortheilhafter Weise den Topfboden beheizt. Die Mitte des Topfbodens wird selbst bei den gross gestellten Flammen nicht bespült und bei klein gestellten Flammen und einem nur mittleren Topfformate erstreckt sich die Wirkung der Flamme nur auf eine kleine Ringfläche des Topfbodens.

Bei kleinen Casserols und vorzüglich zum Milcherwärmen darin ist der Kochring gar nicht zu gebrauchen. Die Gasflamme soll den Topfboden möglichst central treffen und eine volle Flammenscheibe bilden, deren Durchmesser die Hälfte bis zwei Drittel des Topfbodendurchmessers sein darf. Unter diesen Verhältnissen ist die Ausnutzung des Gases stets eine sehr gute, und Blechtöpfe, welche durch eine Ummantelung die Verbrennungsproducte in einem ringförmigen Raume ableiten und so die Wärme besser zur Einwirkung bringen müssen, geben nur einen wenig besseren Effect für das Gas; ein Anzeigen, dass es vor dem Verlassen des Bodens schon gut ausgenützt wird.

In der Hauswirthschaft spielt die Erwärmung des Abwaschwassers, überhaupt die Herstellung von warmem Wasser eine wesentliche Rolle. An den englischen und französischen Gaskochapparaten ist deshalb die sogen. Wasserblase besonders berücksichtigt und constructiv sehr ausgebildet. Für eine Familie von 6—8 Personen sind täglich im Durchschnitte ca. 25 l Wasser rein zu Abwaschzwecken erforderlich und dazu bis ca. 85°C. zu erwärmen. Bei 15°C. Anfangstemperatur des Wassers erfordert dies 1750 Wärmeeinheiten; entwickelt nun 1 cbm Gas bei seiner Verbrennung 2900 Wärmeeinheiten, so sind zur Erwärmung des Wassers allein 0,6 cbm nöthig. Der durchschnittliche tägliche Gasverbrauch zum Kochen bei obigem Personenstande stellt sich auf ca. 1,8 cbm, so dass also gerade $^1/_3$ des Gesammtverbrauches für die Wassererwärmung nöthig wird.

Diese nicht unbedeutende Wassermenge auf einem oder zweien der Kochringe eines Gaskochapparates in gewöhnlichen Kochtöpfen warm machen zu wollen, wäre nicht praktisch und auch nicht ökonomisch, und würde ausserdem die Kochplatte beengen. Man hat die Kochbrenner mit einem gemeinschaftlichen Wasserbehälter umgeben, um mittels der ausstrahlenden Wärme das Wasser zu erwärmen.

Unter gewissen Umständen kann der Zweck mehr oder weniger erreicht werden, indessen ist diese Anordnung im Allgemeinen nicht zu empfehlen. Das Wasser wird meist nicht genügend erwärmt, oder, wenn es gebraucht werden soll, wird es viel zu sehr abgekühlt sein und muss dann eine besondere Nachwärmung stattfinden. Ausserdem haben diese Wassergefässe oft den Nachtheil, dass sie schlecht zugänglich sind, nicht gut ausgespült und gänzlich von Wasser und Niederschlägen aus dem Wasser entleert werden können.

Um bei einer Wasserblase, welche die Form der Wasserblasen der gewöhnlichen guten Kochherde haben kann, also zum Einschieben mit Zapfhahn, oder auch zum Einhängen ohne Zapfhahn, mit abnehmbarem Deckel zum Ausfüllen construirt ist, das Gas möglichst gut auszunützen, kann man derselben einen doppelten Boden und doppelte Seitenwandungen geben und in diesen die Verbrennungsproducte circuliren lassen. Als Brenner kann man sich zu derselben des Bunsenbrenners mit ca. 140 l stündlichem Gasverbrauche bedienen. Da derselbe meist immer mit vollem Consum, also nicht klein gestellt, brennen wird und auch meist geschützt angebracht werden kann, so ist ein Rückschlagen des Gases nicht zu befürchten, vorzüglich wenn die Circulationscanäle bei der Blase nicht zu eng gewählt werden und die Verbrennungsproducte von einem Schornsteine abgesogen werden können. Die Blase eines Kochapparates für eine mittlere Familie soll nicht unter 12—15 l fassen.

Bei der Gasfeuerung sollte man vorzugsweise nur dünnwandige, also Blech- oder emaillirte Eisentöpfe verwenden.

Bei dem Gebrauche von gusseisernen und irdenen Töpfen ist die Verwerthung des Gases natürlich ungünstiger, jedoch lange nicht in dem Maasse, wie man gewöhnlich annimmt. Um das gleiche Quantum Wasser in nahezu gleich geformten Töpfen von verzinntem Eisenbleche, emaillirtem Gusseisen und in einem irdenen Topfe zu erhitzen, verhielten sich die nutzbar gemachten Wärmeeinheiten von 1 cbm verbrannten Gases wie 2300:2140:1680. Obgleich die Ausnutzung des Gases bei dem irdenen Topfe bedeutend niedriger sich stellt als bei den anderen Töpfen, so hat ein solcher Topf doch noch seine Berechtigung in der Küche. Beim Kochen von Gemüsen und dicken Speisen, wo ein Anbrennen zu befürchten ist, wird er bei der leicht regulirbaren Gasflamme immer noch seine Schuldigkeit thun, wenn man es eben nicht vorzieht, diese Art Speisen in einem Wasser- oder Dampfbade herzustellen.

Bei der Bereitung der Fleischsuppe, wo eine 2- bis 3stündige Unterhaltung des Kochens

stattfinden muss, ist die leicht regulirbare Gasflamme von grosser Annehmlichkeit, und ermöglicht, dass die Speise ohne viel Wartung sich fast von selbst fertig stellt. Bei diesem Kochen, und wenn die Kochflamme auch ganz knapp eingestellt wird, geht in den entweichenden Wasserdämpfen immer noch eine nicht unbedeutende Wärmemenge verloren. Aehnlich wie die Fabrikanten von Petroleumkochapparaten zu diesem Zwecke Doppelkessel liefern, sollte man auch beim Kochen mit Gas, und speciell bei der Fleischsuppenbereitung, einen Doppel- oder Etagenkessel anwenden.

Wenn in dem oberen Kessel auch keine Siedehitze erreicht wird, so ist er doch sehr vortheilhaft zur Wasserwärmung zu benutzen.

Von der dem Hauptkessel durch die Gasflamme zugeführten Wärme gehen ca 95 p. c. in denselben über, so dass der Hauptkessel fast nur vermittelnd zwischen der Wärmequelle und dem oben aufgesetzten Gefässe auftritt. Nur 5 p. c. der üblich verwendeten Wärme der vom kleinsten, resp. klein gestellten Brenner gespendeten Wärme ergeben sich also als zur Unterhaltung des Kochens im Hauptkochtopfe nöthig.

Dies günstige Resultat ist nicht auffallend, wenn man sich erinnert, dass seiner Zeit der bekannte norwegische automatische Kochtopf nach einem einstündigen Ankochen, durch Verhütung der Abkühlung der Speise, ohne jedes Feuer dieselbe fertig kochte. Eine noch stärkere Reducirung der Grösse der kleinen sogen. Kochflamme, um etwa auf diesem Wege eine Wärmeersparniss zu bewirken, ist für das praktische Kochen nicht ausführbar.

Der sogen. dänische Kochapparat (WARREN's Dampfkochtopf) scheint, obgleich er manche unleugbare Vorzüge aufzuweisen hat, noch nicht den an ihn gestellten Anforderungen zu genügen. In Bezug auf den Gasverbrauch ist selbst bei aufmerksamerer Bedienung seine Leistung noch keine befriedigende zu nennen. Man kocht meist auf gewöhnliche Weise und in gewöhnlichen Kochtöpfen billiger als mit dem dänischen Apparate, der auch das nöthige Warmwasser in ganz ungenügender Menge liefert. Die condensirten Wasserdämpfe, welche als heisses Wasser aus dem Doppelboden meist nicht gut ablaufen, können, wenn die Colonne auseinander genommen werden muss, nebenbei ausfliessen und leicht Verbrühungen verursachen. Bei der Herstellung der Fleischsuppe in dem dänischen Apparate sind die Zuthaten zu derselben, Kartoffeln etc., stets in einem besonderen Topfe abzukochen und nachträglich der erhaltenen durchgeseihten Bouillon zuzusetzen.

Wenn die auf diese Weise nicht viel einfacher als gewöhnlich hergestellte Suppe nichts zu wünschen übrig lässt, so ist dies doch nicht der Fall bei dem Gemüse etc. und noch weniger bei dem Schmorfleische (als Braten darf man es nicht bezeichnen); dasselbe ähnelt sehr dem Kochfleische, als welches es der ursprüngliche Erfinder des Apparates, der englische Capitän WARREN, auch nur ausgab. Die reichliche Sauce desselben und somit das Fleisch erhält höchstens eine Temperatur von 98°C., also noch nicht die Siedehitze, und kann mit dem eigentlichen Schmorfleische, welches über dem offenen Feuer im trocknen bedeckten Topfe, also bei einer Temperatur von über 100°C., hergestellt wird, nicht in Vergleich treten.

(Schluss folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 17. **Chemisches Central-Blatt.** 27. April 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel I. und II.

Analysen- und Experimentirwage zu Vorlesungszwecken, von Rueprecht. Diese in Fig. 1 Taf. I. veranschaulichte Wage hat, ausser ihrer Verwendung im Laboratorium für technische Analysen, den Zweck, die Gewichtsverhältnisse gasförmiger, tropfbar flüssiger und fester Körper grösseren Zuhörerkreisen direct zur Anschauung zu bringen. Versuche haben gezeigt, dass sie bei einer Belastung von 5 k eine Gewichtsdifferenz von 0,01 g, d. h. den 500 000. Theil der wägbaren Last, auf eine Entfernung von weit über 50 m, selbst im schwach erleuchteten Hörsale, deutlich sichtbar macht. Die Wage ist so eingerichtet, dass sie leicht und sicher von einem Orte zum anderen gebracht, ohne Umstände auseinander genommen und wieder zusammengestellt werden kann.

Die Säule, auf welcher der breite durchbrochene Wagebalken ruht, hat die Form eines Obelisken und ist nach vier Seiten offen. Zur Horizontalstellung dienen vier an den Ecken des Sockels angebrachte Stellschrauben. Das Excenter zur Arretirung des Wagebalkens befindet sich innerhalb des Sockels, von dessen Mitte ein niedriger Cylinder mit der Elfenbeinscala *a* sich erhebt, über welcher die Zungenspitze spielt.

Um die auseinander genommene Wage zusammenzustellen, lüftet man zunächst eine vorn am oberen Ende der Säule befindliche messingene Kopfschraube, welche das vordere Schildchen für das Lager der Wagebalkenschneide und hierdurch das Lager selbst fixirt, und nimmt das letztere aus der Säule heraus. Dann führt man die Zunge *b* in das Innere der Säule ein, setzt den Balken auf seine Ruhepunkte *C*, schiebt das Lager wieder unter seine Schneide und befestigt dasselbe mittels der erwähnten Kopfschraube.

Zum Zwecke einer schnellen Tarirung trägt der Wagebalken oben in seiner Mitte eine verticale Schraube, auf welche sich eine Kugel *o* schraubt. Von der letzteren erstreckt sich seitwärts ein horizontales Gewinde, welches eine Mutter *m* aufnimmt. Die gröbere Tarirung geschieht durch Umdrehung der genannten Kugel, die feinere Einstellung mit Hülfe der Mutter *m*. Diese Vorrichtung kann auch für die Verrückung des Schwerpunktes in verticalem Sinne Verwendung finden.

Die bügelförmigen Gehänge *d* lassen sich, wie aus der Abbildung ersichtlich, auf die Prismen der Wagebalkenenden schnell ein- und aushängen. Sie tragen unten einen kleinen horizontalen Stahlcylinder, dessen Achse der Kante des darüber befindlichen Wagebalkenprismas parallel ist, mit einer scharf eingedrehten und rein auspolirten Rinne, welche im achsialen Durchschnitte des Cylinders einen Winkel von 90° darstellt. In dieser Rinne spielt die scharfe Schneide der Hakenöse, an welcher die Schalen hängen. Die Schwingungen der Wagschalen erfolgen daher rechtwinkelig zu denen der Gehänge, ein Umstand, welcher zur Erhöhung der Empfindlichkeit und richtigen Wirkung dieser Wage wesentlich beiträgt. Die Basis der Wagschalenbügel ist durch einen horizontalen Ring *r* von rechtwinkeligem Querschnitte und 16 cm Oeffnung vertreten, auf welchem zwei tarirte runde Spiegelglasplatten liegen.

In der vorstehenden Zusammenstellung ist das Instrument im Laboratorium verwendbar. Soll es *auch zu Vorlesungsversuchen dienen*, so wird es auf einen viereckigen hölzernen Unter-

satz A gestellt, welcher mit drei Füssen auf dem Arbeitstische ruht. Auf der dem Lehrsaale zugekehrten Seite des Untersatzes ist auf eine weisse Papierfläche ein spiter Winkel x gezeichnet, die Spitze nach oben gekehrt, dessen breite schwarzen Schenkel weithin sichtbar sind. Der gleiche Winkel y, die Spitze nach unten gerichtet, befindet sich am Rande eines Dreieckes von starkem weissem Papiere, welches an einem von der Zunge der Wage seitwärts abgebogenen Metallbügel befestigt ist und als Verlängerung der Zunge betrachtet werden kann. Beide Winkel bilden in der Gleichgewichtslage eine scharf markirte römische „**X**". Die kleinste Abweichung der Wage aus der Gleichgewichtslage macht sich nun durch die Verzerrung dieser Figur sofort weithin bemerkbar. Zur Ausgleichung der Schwerpunktsverschiebung infolge jener Zungenverlängerung dient der oberhalb des Balkens aufzuschraubende Messingknopf s.

Zur experimentellen Darstellung der Gewichtsverhältnisse der Gase gegenüber der Luft dienen zwei gleich schwere Glascylinder B von 2 l Inhalt, welche man für Eingiessen schwererer Gase als Luft in die Ringe der Wagschalen, mit dem offenen Ende nach oben, einhängt, während man dieselben zum Auffangen der in der Luft aufsteigenden Gase, mit dem offenen Ende nach abwärts gekehrt, auf die flachen Ringe der Wagschalen aufstellt. Um z. B. die Gewichtszunahme von Eisenfeilspänen infolge der durch Erhitzung hervorgerufenen Oxydation zu zeigen, werden zwei gleich schwere Hufeisenmagnete ohne Anker an den zwei Haken g aufgehängt, mit Eisenfeile gesättigt und ins Gleichgewicht gestellt. Die Wage senkt sich dann merklich nach der Seite, auf welcher man die Eisenfeile mit einer Spirituslampe leicht erhitzt.

Eine für Vorlesungsversuche eingerichtete Wage sammt Untergestell liefert RUEPRECHT's mechanisches Atelier (Wien, IV. Favoritenstrasse Nr. 25) für den Preis von 100 fl., mit Nebenapparaten für 122 fl. ö. W. (Pol. J. **238.** 47—49.)

Doppelt wirkende Quecksilberluftpumpe ohne Hahn, von F. NEESEN. (Fig. 2 und 3 Taf. I.) Dieselbe ist eine Verbindung von zwei hahnlosen Quecksilberpumpen (unter Benutzung einer von TOEPLER [**79.** 252] herrührenden Einrichtung) mit einer doppelt wirkenden kleinen Saug- und Druckpumpe, wie solche bei Glasmodellen für Feuerspritzen verwandt wird. In Fig. 3 findet sich diese Einrichtung schematisch dargestellt. A und A_1 sind zwei Glaskugeln, analog den Quecksilberbehältern bei der gewöhnlichen GEISSLER'schen Quecksilberpumpe. Dieselben endigen in zwei Glasröhren H und H_1, durch welche das Quecksilber ein-, resp. austritt. Seitlich an H und H_1 sind die engen Glasröhren C und C_1 angesetzt, welche etwa 800 mm in die Höhe gehen, sich oben vereinigen und in die Röhre F auslaufen, die zu dem zu evacuirenden Apparate führt. Letzterer kann mittels Schliffstück angesetzt oder angeschmolzen werden. Manometerprobe und Trockengefäss sind wie üblich einzuschalten.

Die Glasröhren H und H_1 führen zu einer Stahlplatte a, in welche dieselben mit feinstem Siegellack eingekittet werden. Der Platte a gegenüber und von derselben durch eine dritte gegen die beiden Platten a und c abgeschliffene drehbare Platte b getrennt, steht fest eine Stahlplatte c. a, b und c sind durch eine Schraube angezogen. In die Platte c sind wieder zwei Glasröhren J und J_1 eingekittet, welche zu den liegenden Glasröhren M und N führen. Letztere sind, wie es die Figur zeigt, an zwei Glascylinder O und O_1 angeschmolzen. In den Röhren M und N befinden sich die vier Glasventile e, e_1, f und f_1, von welchen sich f und f_1 nach den Cylindern O und O_1 hin öffnen, während e und e_1 sich umgekehrt nach der Röhre M hin öffnen. In den Glascylindern O und O_1 sind zwei Kolben B und B_1 entgegengesetzt beweglich, so dass B niedergeht, während B_1 aufwärts geht.

Die Glaskugeln A und A_1 haben weiter an ihren oberen Enden die von TOEPLER angegebene Einrichtung, den Abschluss gegen die äussere Luft selbstthätig zu bewirken. Zu diesem Zwecke enden dieselben oben in nach unten umgebogene enge Röhren D und D_1 von 770 bis 780 mm Länge. Diese Röhren haben den wieder nach oben gebogenen weiteren Ansatz E, resp. E_1.

Die oben erwähnte mittlere Scheibe b hat die bei Fig. 2 gezeichnete Einrichtung. Es befinden sich in derselben die beiden gezeichneten Canäle, von denen jeder etwa einen Winkel von 120° umspannt. α und α_1 bedeuten die Röhrenmündungen H und H_1 in der Scheibe a; γ und γ' die der Röhren J und J_1 in der Scheibe c. Bei der gezeichneten Stellung steht H mit J und H_1 mit J_1 in Verbindung. Wird die Scheibe c um 90° gedreht, so tritt H in Verbindung mit J_1 und H_1 mit J. Man sieht, dass die Figur 3 die erste Verbindung nur schematisch wiedergiebt.

Der Apparat wird, so weit wie es die Schraffirung anzeigt, mit Quecksilber gefüllt; die Füllung kann durch Herausnahme der Kolben B und B_1 geschehen.

Das Spiel der Pumpe ist nun folgendes: Wir denken uns die Verbindungen hergestellt, so wie es die Figur veranschaulicht. Es wird dann B in die Höhe gezogen, B_1 niedergedrückt. Der Quecksilberdruck in H_1 drückt das Ventil f herauf; Quecksilber geht aus A_1 nach O über. Durch das Niederdrücken von B_1 wird das in O_1 befindliche Quecksilber durch das sich öffnende Ventil e_1 nach J und weiter in A hinein getrieben. Die Ventile e und f_1 sind geschlossen. Wird nun B niedergedrückt und B_1 emporgezogen, so öffnen sich die Ventile e und f_1, während

e_1 und f sich schliessen. Quecksilber steigt aus O in A hinein und wird von O_1 aus A_1 heraus gesaugt. In dieser Weise füllt sich A allmälig, während A_1 evacuirt wird. Der Abschluss der Kugel A_1 gegen die äussere Luft bewirkt selbstthätig das aus E_1 vermöge des äusseren Luftdruckes in D_1 hineinsteigende Quecksilber. Die Verbindung der Kugel A_1 mit dem zu evacuirenden Gefässe wird durch die Glasröhre C_1 hergestellt. Ist das Quecksilber unter die Mündung der Verbindungsröhre G_1 gesunken, so geht die Luft aus dem zu evacuirenden Gefässe in den oberen Theil von A_1. Die Hinzufügung der Verbindungsröhre G_1 ist nothwendig, um ein heftiges Stossen der aufsteigenden Luft zu vermeiden. Der Abschluss der Kugel A, in welche Quecksilber hineingedrängt wird, erfolgt wieder selbstthätig durch das in C eindringende Quecksilber. Die aus A verdrängte Luft tritt durch die enge Röhre D in die äussere Luft.

Ist auf diese Weise A gefüllt und A_1 von Quecksilber leer, so dreht man die Scheibe c um 90°. Dann tauschen die beiden Kugeln A und A_1 ihre Rollen.

Die Verbindung der beiden Glaskugeln A und A_1 durch C und C_1 hat noch den Vortheil, dass dadurch ein Uebersteigen des Quecksilbers in den zu evacuirenden Apparat unmöglich gemacht wird. Sollte etwa in A der Druck zu stark werden, so fliesst das Quecksilber durch C und C_1 nach A_1 zurück.

In Betreff von Einzelheiten ist noch zu erwähnen, dass das Spiel der Glasventile sehr sicher erfolgt, wie Vf. sich überzeugt hat. Um weiter das Quecksilber nicht mit den von den Kolben B und B_1 berührten Cylinderwänden in Berührung treten zu lassen, werden die Kolben B und B_1 nicht ganz bis auf den Boden von O, resp. O_1 niedergedrückt. Der Gang der Kolben wird so geregelt, dass von der gezeichneten symmetrischen Stellung aus der sich nach oben bewegende Kolben in gleicher Zeit einen zwei- bis dreimal grösseren Weg zurücklegt wie der niedergehende Kolben. Diese Regelung hat mechanisch keine Schwierigkeit. Vf. bemerkt weiter, dass die Kolben B und B_1 nicht so luftdicht zu schliessen brauchen, wie in einer gewöhnlichen Luftpumpe, da sie nur möglich machen sollen, Verdichtungen oder Verdünnungen hervorzurufen.

Für die Scheiben a, b und c schlägt Vf. Stahl vor, weil durchbohrte Glasscheiben beim Abschleifen gar zu leicht springen. Die Dichtung zwischen diesen Scheiben braucht im Wesentlichen nur Quecksilberdicht zu sein, aus welchem Grunde bei gut abgeschliffenen Scheiben Fett nicht verwandt zu werden braucht.

Vf. bemerkt schliesslich, dass der Glasbläser MÜLLER in Berlin (Kronenstrasse) den Glastheil, der die Hauptsache bildet, ohne Manometerprobe und Trockengefäss auf 60 Mark veranschlagt hat. (WIEDEM. Ann. **11.** 522—26. Anf. Nov. [12. Juni.] Berlin.)

Synthese des Wassers als Vorlesungsversuch, von W. G. MIXTER. Der Vf. benutzt hierzu den durch Fig. 4 Taf. I. dargestellten Apparat. Sauerstoff und Wasserstoff werden durch einen DANIELL'schen Hahn a geleitet, welcher mittels eines Stöpsels, der ausserdem noch ein Glasrohr enthält, in den Ballon f eingeführt werden kann. c ist ein Kühlrohr. Man entfernt zuerst den Kolben f, zündet das Wasserstoffgas an und öffnet den Sauerstoffhahn, darauf setzt man den Kolben wieder auf. Sobald eine genügende Menge condensirtes Wasser in den Becher geflossen ist, stellt man diesen so, dass das untere Ende des Kühlrohres in das Wasser eintaucht und kann nun durch Stellung der beiden Gashähne die Flamme so reguliren, dass weder Sauerstoff noch Wasserstoff austritt. Bei der Ausführung ist keine weitere Vorsicht nöthig, als etwa in dem Falle, dass die Flamme während des Versuches durch Zufall verlöscht. Dann muss man den Ballon, bevor man ihn wieder über die von neuem angezündete Flamme bringt, zuvor gehörig ausblasen, um das darin angesammelte Knallgas zu entfernen. (Amer. Chem. Journ. **2.** 246—47. Oct. 1880.)

Ein einfaches Rückschlagventil für Wasserstrahlluftpumpen, von ROBERT OTTO. (Fig. 5 Taf. I.) Die Einrichtung ist eine Verwerthung des Princips des bekannten BUNSEN'schen Kautschukventils. Sie besteht aus einer Glasröhre b von der aus der Abbildung sich ergebenden Form, welche zwischen die Pumpe a und das zu evacuirende, mit dem T-Rohre cd zu verbindende Gefäss eingeschaltet wird. cd ist mittels eines Kautschukstopfens luftdicht in b angebracht und endigt in einem bei g abgeschnürten Endchen Kautschukschlauch, welches mit einem durch ein recht scharfes Messer herzustellenden, penetrirenden Längsschnitt ef versehen ist und in seinem Innern einen soliden Glaskörper — ein Stückchen eines Glasstabes — der nicht völlig die Höhlung des Schlauches erfüllt, beherbergt. Der Einschnitt versieht die Stelle des Sicherheitsventils, indem er der in der Richtung von c nach a sich bewegenden Luft den Durchtritt gewährt, sich aber schliesst, sobald aus irgend welchem Grunde in b von a Wasser gesogen wird. (Arch. Pharm. [3.] **17.** 359—62. Ende Nov. [Aug.] Braunschweig.)

Ueber die Prüfung auf Arsen, von EMIL LYTTKENS. (Fig. 6 Taf. I.) Der Vf. hat vielfältig Gelegenheit gehabt, zahlreiche Muster von Zeugen, Tapeten etc. auf einen Gehalt von Arsen zu prüfen. Er hat sich dazu des folgenden Verfahrens bedient. Eine Fläche von 150 qcm der Stoffprobe wird durch verdünnte Schwefelsäure und Kaliumchlorat oxydirt; zu der Lösung

wird etwas Natriumsulfit gesetzt, um möglicher Weise vorhandene Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, wonach sie filtrirt wird. In das Filtrat wird Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 12 Stunden filtrirt man, und die Fällung wird auf dem Filtrum mit warmer Lösung von Ammoniumcarbonat behandelt, wobei Schwefelarsen und eine kleine Menge organischer Stoffe gelöst und in einer Porcellanschale aufgesammelt werden. Die erhaltene Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockene verdampft, von neuem mit Schwefelsäure und Kaliumchlorat oxydirt, wonach die Flüssigkeit so lange verdampft wird, bis alle Chlorverbindungen weggegangen sind, und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die so erhaltene Lösung wird schliesslich in den MARSH'schen Apparat gebracht und das Reductionsrohr ungefähr 20 Minuten glühend gehalten. Der Vortheil dieser Methode besteht darin, dass alle organischen Stoffe vollständig entfernt werden, und dass man alles in der Probe befindliche Arsenik in 2—3 ccm Schwefelsäure concentrirt erhält. Zufolge dessen braucht der MARSH'sche Apparat nicht grösser, als 30 ccm zu sein (Fig. 6). Das Wasserstoffgas trocknet man in einem Kugelrohr mit Schwefelsäure. Die benutzten Reagentien werden selbstredend im voraus untersucht. Um homogenes Zink zu erhalten, schmelzt man eine grössere Menge in einem Porcellantiegel, rührt wohl um, giesst die Masse in eine hölzerne Rinne zu einer Stange; schmelzt letztere hierauf an einer Gebläselampe und lässt das flüssige Metall auf eine Porcellanplatte träufeln, so dass man es in Form von dünnem Blech erhält.

Nach dieser Methode sind im Jahre 1878 471 Untersuchungen von Tapeten, Zeugen etc. ausgeführt worden; im Jahre 1879 637, und vom 1. Januar bis 30. Juni 1880 596. Das Resultat dieser Untersuchungen ist folgendes. Es wurden befunden:

in den Jahren:	1878	1879	1880
Arsenhaltig	122	159	116
Mit einer Spur von Arsen . .	159	187	202
Arsenfrei	190	291	278
Summa:	471	637	596.

Folglich sind von den in $2^1/_2$ Jahren untersuchten 1704 Stoffproben 23,3 p. c. arsenhaltig befunden worden. Vor allem haben sich gedruckte Zeuge von allen Farben arsenhaltig erwiesen. Von gefärbten Zeugen sind am meisten die braunen und rothen, und von Tapeten die gelbbraunen und grauen als arsenhaltig nachgewiesen worden.

Das Schwedische „Giftgesetz" schreibt vor, dass eine Waare als arsenhaltig angesehen werden soll, wenn aus einer Probe von 440 qcm Grösse von gedruckten Zeugen, Tapeten und Rouleaux, und aus einer Probe von 220 qcm Grösse von gefärbten Zeugen ein schwarzer oder schwarzbrauner, theilweise unsichtbarer Arsenspiegel in einem Rohre von einem inneren Durchmesser von 1,5—2 mm dargestellt werden kann. Auf Grund dieses Gesetzes, welches nicht früher, als am 1. Juli 1880 in Kraft trat, hat Vf. seit dem erwähnten Datum statt obiger 150 qcm die vorgeschriebene Menge von 440, resp. 220 qcm angewandt. Diese grössere Strenge hat sich bereits in dem Resultate der seitdem ausgeführten Untersuchungen gezeigt, indem von 151 nach der neueren Maassgabe geprüften Proben 34,4 p. c. als arsenhaltig zu bezeichnen gewesen sind. (L. V.-St. **26.** 305—7. Dec. [Sept.] 1880. Halmstad.)

ZINCHOLLE'S **Zymometer.** Dieses Instrument hat den doppelten Zweck. Die Energie also den Werth einer Hefe zu messen und den Gang der Gährung zu verfolgen. (Fig. 7 Taf. I.) Es wird auf dem Gährungsbottich befestigt und besteht aus einer Flasche *N*, welche durch die Schraube *m* mit dem Kautschukschlauch *ab* verbunden ist. Dieser ist über das rechtwinklig gebogene Rohr *bcd* geschoben, welches seinerseits mit dem U-förmigen Rohre *ghij* in Verbindung steht. Der eine senkrechte Schenkel des letzteren, sowie der untere Theil ist aus Kupfer, der andere Schenkel aus Glas. Der Schenkel *gh* ist mittels der Schraube *f* dicht verschlossen; der Schenkel *ij* hat einen Verschluss *k*, durch welchen ein Faden geführt ist, der über eine Rolle *l* läuft. An dem inneren Ende dieses Fadens hängt ein durch Quecksilber beschwerter Schwimmer, und das äussere Ende trägt ein kleines Metallstäbchen, an welchem ein Stift befestigt ist, der in der Röhre *pq* auf und ab läuft. Seitlich daneben steht ein durch ein Uhrwerk getriebener Cylinder, auf welchem der Stift, indem er auf und abgleitet, Curven zeichnet; ein Blatt Papier wird um den Cylinder gelegt, und die darauf gezeichneten parallelen Linien sind die Abscissen, welche der Zeit entsprechen, während der Stift die Ordinaten aufzeichnet, welche den Gang der Gährung repräsentiren. Der Kupfercylinder ist mit Olivenöl gefüllt und hat an der Seite eine Oeffnung, durch welche man das Niveau in beiden Schenkeln gleich stellen kann. Die Flasche *N* wird mit der gährenden Flüssigkeit gefüllt und taucht hängend in dieselbe ein, so dass die innere und die äussere Flüssigkeit sich immer in gleichem Zustande befindet. Durch die Entwicklung der Kohlensäure wird das Oel in dem kupfernen Schenkel hinab, und in dem gläsernen hinauf gedrückt und dadurch der Schwimmer gehoben, in dem Maasse, wie die Gährung sich steigert.

Ueber den Gebrauch des Apparates und die Berechnung der Resultate muss auf das Original *verwiesen werden.* (Bull. Par. **35.** 56—60. 20. Jan.)

Ein Wasserstoff-, resp. Kohlensäureentwicklungs-Apparat für constanten Strom, von C. Weigelt. (Fig. 8 Taf. I.) Das Entwicklungsgefäss, einem Erlenmeyer'schen Kolben nachgebildet, wird bis über den oberen Tubus mit Kieselsteinen oder zerkleinerten Glasscherben gefüllt; auf diesen liegt das Zink. Der trichterförmige, eingeschliffene Aufsatz dient zur Aufnahme verdünnter Schwefelsäure; durch den röhrenförmigen, ebenfalls eingeschliffenen Pfropfen wird das entwickelte Wasserstoffgas mittels Schlauchverbindung abgeführt und nach den Trockenapparaten geleitet. Ein Schraubenquetscher an diesem Schlauch und der Quetschhahn mit Stellvorrichtung an der seitlichen Rohrverbindung zwischen Flasche und oberem Trichter gestattet eine so vollständige Regulirung, dass der Wasserstoffstrom stundenlang — bis 12 Stunden beobachtet — mit vollständig gleichbleibender Intensität in die Waschgefässe eintritt; d. h. pro Minute durchströmt die gleiche Gasblasenzahl die Sperrflüssigkeiten

Der Apparat gestattet — je nach seiner Grösse — die Entwickelung erheblicher Gasmengen, lässt sich dabei momentan, durch Verschluss des den Abschluss des Gases regulirenden Hahnes und darauf, nach Aufstieg einiger Säure, durch Schliessung des vorderen Hahnes, jetzt unter Abstreifen des gasableitenden Schlauches unterbrechen und nach kürzerem oder längerem Stillstand ebenso schnell wieder in Function setzen. Unter Ersatz der verbrauchten Schwefelsäure werden nach Bedürfniss concentrirte Zinkvitriollaugen durch den unteren Tubus abgelassen, das Zink durch Nachfüllen ersetzt, ohne dass dabei der Apparat jedesmal vollständig gereinigt zu werden brauchte, resp. länger als eine halbe Stunde ausser Thätigkeit sein müsste.

Auch zur Kohlensäureentwickelung aus Marmor und Salzsäure ist der Apparat verwendbar. Derselbe wird derart in Betrieb gesetzt, dass man nach Verschluss des oberen Quetschhahnes durch Lüften des Rohrstopfens Säure einführt, bis durch den Druck des entwickelten Gases die letztere in dem Seitenrohr übersteigt. Jetzt wird der obere Hahn nach Bedürfniss geöffnet. Als einzigen Uebelstand möchte Vf. — bei andauerndem Stillstande in gefülltem Zustande — das Auswittern von Zinkvitriol, sowohl an dem unteren Gummistopfen, wie auch an dem Verbindungstheil des Steigrohres erwähnen. Der Apparat wird von H. F. L. Stender, Glashütte Lammspringe, Post Gross-Rhüden Prov. Hannover, zum Preise von 20 Mark mit sehr sauberen Einschliffen geliefert. (Repert. anal. Chem. **1.** 8—9. 2. Jan. [Dec. 1880.] Rufach.)

Herstellung von Schwefelkohlenstoff, von Herubel. Um die Schwefelkohlenstoff-Retorten von Asche u. dergl. zu reinigen, lässt man sie bisher abkühlen und löst dann das Verbindungsstück *B* (Fig. 9 Taf. I.) zwischen Retorte und Condensator *E*. Während der Abkühlung wird aber durch Verdichtung von Gasen Luft angesaugt oder bei gutem Verschlusse Wasser, welches jedoch beim Oeffnen des Apparates zurückfällt und nun ebenfalls durch Luft ersetzt wird, so dass in jedem Falle ein stark explodirbares Gasgemisch im Apparate entsteht. Vf. macht nun den Vorschlag, diese gefährliche Knallgasbildung dadurch zu verhüten, dass man ein vom Condensator *E* abgezweigtes Rohr *D* mit einem selbstthätigen Kohlensäure-Entwickler verbindet, so dass beim Abkühlen der Retorte nur Kohlensäure eintritt und so jede Bildung explodirbarer Gase verhütet wird. Perrey und Benner sprechen sich über diese Vorrichtung sehr günstig aus. (Pol. J. **238.** 321. Ende Nov. Paris.)

Apparat zur Darstellung von Salzsäure, von L. L. de Koninck. Zur Erzeugung eines regulirbaren Stromes von trockner Salzsäure bedient sich Vf. des in Fig. 10 Taf. I. abgebildeten Apparates. Das cylindrische (5 cm Weite und 18—20 cm Höhe) Rohr ist mit Salmiak in Stücken und das Kugelrohr mit conc. Schwefelsäure gefüllt. Die Einwirkung der Säure ist sehr regelmässig, das Product krystallisirt nicht und bleibt syrupartig. Durch die Auflösung von schwefelsaurem Ammon wird die Schwefelsäure etwas leichter, so dass, im Gegensatze zu dem, was bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, Chlor etc. vorkommt, die Flüssigkeit, wenn man die Entwickelung in einem Kipp'schen Apparate vornimmt, nicht von selbst durch frische Säure ersetzt wird, letztere im Gegentheile unten bleibt, daher ist die in der Figur dargestellte Anordnung getroffen. (Ztschr. anal. Chem. **19.** 467—68. Anf. Nov. Lüttich.)

Manometer für Dampfspannungen, von L. Perrier. (Fig. 11 Taf. I.) Dasselbe besteht aus einer am unteren Ende ausgezogenen Röhre. Die untere Spitze *P* derselben taucht bis fast auf den Grund einer kleinen, bei *D* angeschmolzenen Kapsel, welche bis *M* mit Quecksilber gefüllt ist. Ueber dem Quecksilber befinden sich einige Tropfen einer flüchtigen Flüssigkeit eingeschlossen. Letztere variirt je nach dem Zwecke, zu dem das Manometer dienen soll. Die zu untersuchende Flüssigkeit *L* befindet sich in einem kleinen Dampfkessel *A*, welcher mit einem Kühlrohre versehen ist. Durch eine Lampe wird die Flüssigkeit zum Sieden gebracht, und ihre Spannung ist dann dem Barometerdrucke gleich. Die in der Kapsel enthaltene Flüssigkeit verwandelt sich in Dampf von der gleichen Temperatur wie die siedende Flüssigkeit. Bezeichnet man mit *T* die Spannung von *L*, so ist $T = B$ (d. h. dem Barometerdrucke). Die in dem Manometer eingeschlossene Flüssigkeit (die Constante) muss stets Dampf von grösserer Spannung *geben, als die zu untersuchende.* Hat sich das Gleichgewicht hergestellt, so dehnen sich die

Dämpfe der Constanten aus, drücken das Quecksilber in dem Manometerrohre in die Höhe und ihre Spannung lässt sich durch die Höhe des Quecksilbers plus dem atmosphärischen Drucke, der auf derselben lastet, messen. Nennt man diese Spannung T'_1, so ist $T'_1 = B + h$ (wenn h die Höhe des Quecksilbers im Manometerrohre ist). Da in den beiden Gleichungen die Werthe B für jeden besonderen Fall identisch sind, so braucht man dieselbe nicht in Rechnung zu ziehen. Will man mit diesem Instrumente den Gehalt einer alkoholischen Flüssigkeit messen, so muss man durch vorhergehende Versuche den Werth von h für verschiedene Mischungen dieser Art bestimmen und kann dann auf dem Manometerrohre eine Theilung anbringen, aus der man den Alkoholgehalt ohne Weiteres ablesen kann. Hierbei braucht man dann weder auf Druck noch Temperatur Rücksicht zu nehmen. Durch Anwendung verschiedener Constanten lassen sich derartige Instrumente für die mannigfaltigsten Zwecke construiren. Um die Wärmezufuhr möglichst gleichmässig zu erhalten, hat der Vf. eine Lampe mit doppeltem Luftzuge und constantem Niveau construirt und den Dampfkessel in einen Blechcylinder gesetzt, so dass bei jedem Versuche die Umstände ganz dieselben sind. (C. r. **91.** 538—41. [27.] Sept.)

Analyse der Milch, von Am. Adam. Zur Ausführung der von dem Vf. vor einigen Jahren empfohlenen Methode der Milchuntersuchung (**78.** 663 und 712) benutzte der Vf. das auf Taf. I. Fig. 12 abgebildete Instrument. Der Inhalt desselben beträgt im Ganzen 50—55 ccm. A ist ein Kautschuk- oder Korkstöpsel, unten schief abgeschnitten. Die Kugel B hat ungefähr in ihrer Mitte einen Strich, welcher, von dem Hahne abgerechnet, einen Raum von 32 ccm abgrenzt. Die untere Kugel b ist von der oberen durch eine Verengung getrennt, auf welcher ein 10 ccm markirender Strich angebracht ist. Diese verlängert sich unten in eine enge graduirte, durch einen Hahn geschlossene Röhre, die von oben nach unten in 70 Grade getheilt ist. Der Raum zwischen 0 und 70 beträgt genau 0,8 ccm, und ein einzelner der 70 Grade entspricht 2 g Butter im Liter Milch. In dem Falle, wenn eine Milch mehr als 70 g im Liter enthalten sollte, müsste man sie mit Wasser verdünnen und dies in Rechnung ziehen. Der Vf. giebt nun eine genaue und sehr umfangreiche Anweisung zur Ausführung der Milchanalyse, auf welche wir verweisen müssen. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **3.** 22—32. Jan.)

Luft- oder Pilzfilter, nach E. Reichardt. Fig. 13 Taf. I. giebt eine Abbildung dieses bereits auf Seite 81 beschriebenen Apparates.

Eine Modification des Zulkowsky-Wolfbauer'schen Aetherextractionsapparates, von C. Weigelt. (Fig. 14 Taf. I.) Ueber das um 2—3 cm aus dem weiteren Rohr hervorragende Extractabflussröhrchen schiebt Vf. einen geschlitzten Kork — geschlitzt, um den Ausgleich der Spannungen zwischen Kolben und Filterinhalt zu gestatten — und über diesen ein unten aufgeblasenes, beiderseitig offenes Glasröhrchen, über welches alsdann ein kleines Falterfilter gebunden wird. Wie die Abbildung zeigt, legt man das letztere, oberhalb des Fadens halskrausenförmig auseinander, so dass es beim Einführen in den Kolben den Hals desselben streift. Steigt nun doch infolge irgend welcher Unregelmässigkeit Aether durch das Dampfrohr über, so bleiben die etwa mitgerissenen festen Theilchen auf der Halskrause liegen. (Repert. anal. Chem. **1.** 7. 2. Jan. [Dec. 1880.] Rufach.)

Naphtabarometer mit mechanischer Temperaturcorrection, von P. Reinbot. (Fig. 15 Taf. I.) Das Quecksilberbarometer ist für kleine Druckschwankungen zu wenig empfindlich. Wird das Quecksilber durch eine leichtere Flüssigkeit ersetzt, z. B. durch Naphta — wie Mendelejeff s. Z. vorgeschlagen — so erhält man ein selbst für sehr geringe Druckverschiedenheiten empfindliches Instrument; es kann aber die Einrichtung eines Naphtabarometers nicht die der Quecksilberbarometer — mit Torricelli'scher Leere — sein, da seine Länge mehr als $5^1/_2$ Klafter betragen müsste. Ein Naphtabarometer müsste daher so eingerichtet sein, dass es anzeigte, wie viel mal die atmosphärische Luft im gegebenen Momente dichter ist, als eine zweite als Vergleichseinheit dienende Luft. Vf. schlägt dafür zwei Einrichtungen vor.

I. *Naphtabarometer mit gerader Röhre.* Wird in eine Glaskugel mit eingeschmolzener bis auf den Boden reichender Röhre etwas Naphta gebracht, so wird jede Druck- und Temperaturänderung das Naphta in der Röhre steigen, resp. sinken machen. Das Barometer muss somit, weil es von zwei verschiedenen Umständen (Druck und Temperatur) in entgegengesetzter Weise beeinflusst wird, zwei Scalen tragen, eine barometrische und eine thermometrische, deren erstere verschiebbar sein muss. Als Vergleichseinheit nimmt Vf. Luft von 750 mm Druck und eine Temperatur von 18° C. an, d. h. bei diesem Drucke und dieser Temperatur muss das Naphta in der Röhre den Stand dieser Ziffern einnehmen. Aendert sich die Temperatur, so muss die Barometerscala so verschoben werden, dass die Ziffer 750 gegenüber jener Gradziffer der (linken) Thermometerscala zu liegen kommt, die das Quecksilberthermometer anzeigt. Bei der Dichte des vom Vf. verwendeten Naphta (0,888) sollte die Empfindlichkeit des Instrumentes 15 mal grösser

sein, als die des gewöhnlichen Quecksilberbarometers; in der Wirklichkeit wurde eine 14 mal grössere Empfindlichkeit erreicht.

II. *Naphtabarometer mit gebogener Röhre.* (Fig. 16 Taf. I.) Da die Länge des Naphtabarometers mit gerader Röhre noch immerhin $1^3/_4$ Arschinen beträgt, kann man bequemlichkeitshalber die Röhre auf Art eines Manometers biegen, in welchem Falle aber die Ablesung der Naphtaschwankungen blos in einem Schenkel (dem rechten) geschieht, daher die (sichtbare) Empfindlichkeit auf die Hälfte herabgedrückt wird. Ein solches Barometer besteht aus einem Kupferballon, dessen unterer Theil mit einer Trockenvorrichtung und die eine (linke) Seite mit einem zur Hälfte mit Naphta gefüllten Manometer in Verbindung steht. Bei 750 mm Druck und 18° C. steht das Naphta beider Schenkel im gleichen Niveau. Auch dieses Instrument trägt zwei Scalen. Die zu beiden Seiten des Manometers befindlichen Hähne werden beim Transporte des Barometers gesperrt; der Hahn der Trocknungsvorrichtung dient zur Regulirung des Barometers. Das Kupfergefäss kann auch durch eine Glaskugel ersetzt, der zwischen diesem Gefäss und dem Manometer liegende Hahn ausgelassen und der Hahn der Trocknungsvorrichtung durch einen Quetschhahn ersetzt werden. — Die Länge dieses Apparates beträgt 600 mm, jene der Barometerscala 420 mm, so dass für Temperaturschwankungen noch 18 mm bleiben, und da jedem Grade C. 20 mm entsprechen, gestattet der Apparat eine Temperaturschwankung von 9°. (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 243—46. Novbr. 1880.)

Haarhygrometer mit Feder, von P. Reinbot. In den Wintermonaten wird die Zimmerluft derart trocken, dass sie verschiedene Störungen der Athmungsorgane zur Folge hat, die nicht durch ärztliche Behandlung, sondern durch Vermehrung der Luftfeuchtigkeit auf 50—70 p. c. beseitigt werden. Vf. schlägt für Zwecke der Feuchtigkeitsbestimmung Hygrometer vor, deren Haar nicht durch ein Gewichtchen — wie bei Saussure, sondern durch eine dünne Feder gespannt ist, was den Transport desselben erleichtert. Zeiger und Haar sind überdies durch ein Glas geschützt und auf der Scala ausser hygrometrischen Graden auch Procente der Luftfeuchtigkeit aufgetragen. (Fig. 17 Taf. I.) (Z. rusk. chim. obsc. **12.** 247. Novbr. 1880.)

Herstellung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelsäure, von E. u. L. Labois. (Fig. 18 u. 19 Taf. I.) Zu diesem Zwecke füllt man die in dem Ofen *a* durch Kohlenfeuer erhitzte Retorte *R* durch den Trichter *e* mit einem Gemische von Kies und Kohle. Die Destillationsproducte gehen zu der ebenfalls durch ein Kohlenfeuer erhitzten Vorlage *v*, von welcher aus die Schwefelkohlenstoffdämpfe zum Kühler gehen. Nach beendeter Einwirkung schliesst man den Schieber *s* und lässt durch Oeffnen des Schiebers *r* den glühenden Kies durch das Rohr *h* in den Röstofen *i* (Fig. 19) fallen. Hier verbrennt der Rest des Schwefels und geht als schweflige Säure durch die Staubkammer *l* zur Bleikammer, um auf schweflige Säure verarbeitet zu werden. (D. P. 10561 v. 2. Nov. 1879; Pol. J. **238.** 321. Ende Nov. Paris.)

Tauchbatterie für technische Zwecke, von E. und F. Fein, Telegraphenbauanstalt in Stuttgart. In dem Holzkasten *M* (Fig. 20 Taf. I.) befinden sich in zwei Reihen geordnet sechs Gläser, in welche die Zinkkohlen-Elemente mittels der Handhaben *HH'* eingetaucht und durch die in den Trägern angebrachten Einschnitte *ee* in verschiedener Höhe festgestellt werden können. Befinden sich die Handhaben ganz oben, so sind die Elemente ausserhalb der Flüssigkeit. Die Oberfläche der Kohle ist etwa noch einmal so gross, als die des Zinks. Die Kohlenplatten sind aus dichten Retortenkohlen geschnitten, die gegenüber den künstlich hergestellten derartigen Platten oder Cylindern den Vortheil haben, dass ihre elektromotorische Kraft bedeutend grösser ist, und dass sich vermöge ihrer Dichte die Säure nicht durch Capillarität zu den Armaturen hinaufziehen und dadurch deren Berührungsstellen oxydiren kann. Hohle Kohlencylinder, wie sie vielfach statt Kohlenplatten für Tauchbatterien verwendet werden, sind ausserdem insofern ganz unvortheilhaft, da sich bei dieser Anordnung die Zinkplatte innerhalb des Cylinders befindet und dem Auge gar nicht zugänglich ist, aber gerade für diese die Möglichkeit einer fortwährenden Bewegung erwünscht sein muss.

Ein weiterer Vortheil der beschriebenen Batterieconstruction soll ferner darin liegen, dass sich die Armaturen jeden Augenblick abnehmen, und wenn es je nöthig sein sollte, an ihren Berührungsflächen leicht und schnell reinigen lassen. Als zweckmässige Füllung für diese Batterie wird eine Lösung von 100 Thln. Wasser, 18 Thln. chemisch reiner Schwefelsäure, 10 Thln. doppelt chromsaurem Kali und 1 Thl. schwefelsaurem Quecksilberoxyd empfohlen. Diese Flüssigkeit soll keine Krystalle ausscheiden, und bleiben die Zinkplatten in ihr längere Zeit amalgamirt. (Ind.-Bl. **17.** 420.)

Galvanisches Element, von R. Ch. Anderson. (Fig. 1 Taf. II.) Vf. bringt in das poröse Thongefäss *A* mit der Zinkplatte *z* Salmiak oder verdünnte Schwefelsäure, in das äussere Gefäss mit der Kohlenplatte *C* aber ein Gemisch von oxalsaurem Chrom und Kaliumdichromat. Zur Herstellung derselben wird eine Lösung von dichromsaurem Kalium so lange mit Oxalsäure

versetzt, bis das Aufbrausen aufhört, und dann langsam verdampft. Von dem erhaltenen Gemische aus oxalsaurem Chrom und oxalsaurem Kalium wird eine genügende Menge auf den Boden des äusseren Gefässes gethan und mit einer Lösung von dichromsaurem Kalium und Salzsäure überschichtet. Das Gefäss *B* mit durchlöchertem Boden wird nun mit dichromsaurem Kalium gefüllt und je nach der gewünschten Stromstärke mehr oder weniger tief eingetaucht. Diese Elemente sollen eine gleichmässige und kräftige Wirkung ausüben und namentlich für Telegraphie, elektromotorischen Betrieb und zur Herstellung von elektrischem Lichte dienen. (D. P. 10174 v. 16. Oct. 1879; Pol. J. **238.** 308—9. Woodgreen, Middlesex.)

Galvanisches Element, von L. Maiche. (Fig. 2 und 3 Taf. II.) Dasselbe ähnelt der Flaschenbatterie. Der Erfinder verwendet platinirte Kohle zur Depolarisation. Das mit zerkleinerter platinirter Kohle gefüllte durchlöcherte Gefäss *B* (Fig. 2) hängt in dem Gefässe *A*, welches so weit mit verdünnter Säure gefüllt ist, dass die Kohle zur Hälfte eintaucht. Das erweiterte Ende *d* der Glasröhre *e* enthält etwas Quecksilber und ein Stück Zink, von welchem aus der eine Platindraht *c* nach aussen führt, während der andere, ebenfalls in eine Glasröhre eingeschlossene mit der Kohle verbunden ist. Bei der in Fig. 3 dargestellten Form dieses Elementes trägt eine am Deckel befestigte Röhre *h* das durchlöcherte Gefäss *B* mittels eines Ansatzes. Am unteren Ende ist ein Schälchen *o* befestigt, welches Quecksilber und Zinkstücke *n* enthält, zu dem der von der Klemme *z* kommende Draht führt, während der andere, in die Kohle tauchende Draht mit der Klemme *x* verbunden ist.

Im Vergleiche zum Bunsen'schen Elemente ist die elektromotorische Kraft kleiner, und zwar kommen in dieser Hinsicht drei Maiche-Elemente etwa zwei Bunsen-Elementen gleich. (D. P. 10537 v. 1. Jan. 1880; Pol. J. **238.** 306.)

Apparat zur Darstellung und Concentration von Schwefelsäure, von H. Glover. (Fig. 4 Taf. II.) Der Vf. hebt den Umstand hervor, dass in allen bekannten Verfahren beim Verbrennen von Schwefel und schwefelhaltigen Erzen zur Gewinnung von Schwefelsäure dadurch ein erheblicher Verlust entsteht, dass sich eine grosse Menge Schwefel verflüchtigt und die Verbrennungswärme nicht genügend ausgenutzt wird.

Bei dem von Glover vorgeschlagenen Apparate werden Kiese oder Schwefel durch den Trichter *B* auf den Herd *A* gebracht, die Verbrennungsproducte durch den Kanal *E* und die einem Regenerator ähnlich gebaute Kammer *D* zu den Bleikammern geleitet. Der im Verbrennungsraume *A* verflüchtigte Schwefel setzt sich an den Steinen der Kammer *D* ab und wird von Zeit zu Zeit dadurch verbrannt, dass man durch den Kanal *E* womöglich vorgewärmte Luft zuführt, während die gebildete Schwefligsäure ebenfalls zu den Bleikammern geht. Um die Verbrennungswärme auszunutzen, wird über die Kammer *D* eine Platinpfanne *F* zur Concentration der gewonnenen Schwefelsäure aufgestellt. Diese Pfanne *F* wird mit einem Platintroge umgeben, welcher die aus den Bleipfannen *G* und *H* zufliessende Säure zunächst aufnimmt und erst bei einer gewissen Concentration der Pfanne *F* übergiebt. Diese Anordnung soll für die bessere Erhaltung der Platingefässe von Bedeutung sein. (D. P. 10834 v. 26. März 1880; Pol. J. **239.** 46 und 47. Anf. Jan.)

Galvanisches Element, von J. Fuller. (Fig. 5 Taf. II.) Schon im Jahre 1875 wies Siveweight in einem Vortrage, welchen er vor der Society of Telegraph Engineers hielt, darauf hin, dass die dauernde Amalgamation des Zinks der Hauptpunkt sein müsse, auf welchen die Erfinder neuer, für die Zwecke der Telegraphie brauchbarer Batterien ihr Augenmerk zu richten hätten, und dass eben deshalb die Elemente von Daniell, Grove und Leclanché bald nur noch der Geschichte angehören würden, wenigstens in Hinsicht auf ihre Verwendung in der Telegraphie. In dem J. Fuller'schen Elemente nun ist diese dauernde Amalgamirung des Zinks erreicht und zwar auf eine sehr einfache Weise. Es besteht dieses Element aus einer Kohlenplatte *a* und einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali, aus einer mit Wasser und etwas Quecksilber gefüllten Thonzelle, in welcher das Zink *z* zu stehen kommt. Für ein Element gewöhnlicher Grösse löst man 100 g doppeltchromsaures Kali in verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Thl. Schwefelsäure 9 Thle. Wasser). Das Zink hat die Form eines abgestumpften Kegels, aus dessen oberer Fläche sich ein Stab erhebt. In jede Thonzelle kommen 30 g Quecksilber, welches den unteren Theil des Zinkblockes umgiebt und die Amalgamation desselben immer wieder auf's neue vollzieht. Das Element zeichnet sich durch seinen geringen inneren Widerstand, durch lang andauernde Constanz und leichte Behandlung aus. In letzterer Beziehung hat man nur, sobald die Lösung des doppeltchromsauren Kalis sich zu bräunen beginnt, einige Krystalle dieses Salzes hinzu zu fügen. Damit der Zinkstab, dessen Ende eine Klemmschraube trägt, nicht mit der Zeit von der frei werdenden Säure angegriffen wird, überzieht man ihn mit Wachs oder Kautschuk.

Hinsichtlich der Stromstärke kommen 3 Fuller'sche Elemente 10 Daniell'schen von derselben Grösse gleich und sind sowohl bei der Anschaffung, als auch in der Unterhaltung viel billiger als diese. Nehmen wir z. B. die Grösse der Elemente so, wie sie auf den Telegraphen-

stationen in England allgemein üblich ist, so kosten 10 Daniell bei der ersten Anschaffung 22 Mk., ihre Unterhaltung während 6 Monaten einschliesslich der Erneuerung des Zinks etc. etwa 36 Mk.; 3 Fuller'sche Elemente gleicher Grösse dagegen erhält man für 15 Mk., und ihre 6 monatliche Unterhaltung kostet 6 Mk. Hierbei sind die Thonzellen nicht mit berechnet, da sie bei beiden Elementen erforderlich sind. (Pol. J. **238.** 307—8. Ende Nov.)

Ueber einen einfachen Apparat zum Aufsammeln des Stickstoffes bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen, von W. Städel. Derselbe besteht aus drei Theilen von Glas, *a*, *b* und *c* (Fig. 6 u. 7 Taf. II.) Das Rohr *b* trägt am einen Ende einen Hahn und ist am anderen Ende zu einer etwa 6—7 mm weiten Röhre ausgezogen, welche bei *o* einen nach abwärts gebogenen Röhrenansatz von 7—8 mm Weite hat; bei *m* verengert sich diese Röhre auf ein Lumen von 2 mm, welches sie auch bis *n* gleichmässig behält. Bei *n* wird sie durch einen Kautschukschlauch mit der wie gewöhnlich beschickten Verbrennungsröhre verbunden. Die senkrecht gerichtete Röhre *o p* trägt bei *p* einen Kautschukschlauch, der sie mit dem Gefässe *a* verbindet, in der Weise, wie es Fig. 7 Taf. II. veranschaulicht; eine kleine, etwa 10—15 ccm fassende Glaskugel *q* ist so in den Schlauch eingesetzt, dass sie bei jeder Stellung von *a* gegen *b* nahezu senkrecht unter *b* sich befindet. Der Inhalt der Gefässe *a* und *b* beträgt etwa 250 ccm, doch ist *a* etwas grösser zu nehmen als *b*. Auf *b* wird die flache Glasschale, welche mit einem Tubulus versehen ist, aufgesetzt. Zum Gebrauche wird das Gefäss *a* mit mässig verdünnter Kalilauge gefüllt, an die Stelle *m* bringt man einen Tropfen Quecksilber, gerade gross genug, um die Glasröhre an dieser Stelle zu schliessen. Der Hahn *l* ist offen und *a* so tief gestellt, dass keine Lauge in *b* einfliesst. *n* ist mit der Verbrennungsröhre verbunden. Nun treibt man wie gewöhnlich die Luft aus dem Verbrennungsrohre durch Kohlensäure aus, und um zu sehen, ob dies vollständig geschehen, lässt man nach einiger Zeit Kalilauge in *b* steigen bis zum Hahne *l*, was man durch Heben von *a* bewirken kann; hierauf schliesst man *l* und beobachtet, ob sich unter dem Hahne noch Gasblasen ansammeln, die nicht von der Lauge absorbirt werden. Ist dieses der Fall, so öffnet man den Hahn, lässt die Kalilauge in *a* zurückfliessen, um nach einigen Minuten denselben Versuch zu machen. Ist alle Luft ausgetrieben, so füllt man *b* mit Lauge, schliesst *l* und lässt nun die Verbrennung beginnen. Das Stickstoffgas sammelt sich in *b* an und wird nach vollendeter Verbrennung in ein über *c* gestülptes Eudiometer getrieben und darin gemessen. Während der Verbrennung sorgt man dafür, dass der Flüssigkeitsspiegel in *a* etwa in der Höhe der Verbrennungsröhre liegt, wie denn auch der Hahn *l* aus leicht ersichtlichen Gründen nicht höher als die Verbrennungsröhre stehen soll. Die kleine Kugel *q* hat den Zweck, bei etwas raschem Gange der Gasentwickelung das Austreten von Gas aus *a* zu verhüten. Der kleine Quecksilbertropfen soll verhüten, dass nicht Kalilauge zu weit in die Röhre *m n* steige, was beim Einfliessen von Lauge in *b* bei geöffnetem Hahne *l* möglich wäre. Strömt Gas von *n* nach *o*, so wird der Quecksilbertropfen in den weiteren Theil der Röhre *o m n* getrieben, breitet sich hier aus, und das Gas findet höchstens einen Druck von $^1/_2$—1 mm Quecksilber zu überwinden, während, wenn die in *b* aufsteigende Flüssigkeit in der Richtung *o n* drückt, der Quecksilbertropfen in den engen Theil der Röhre getrieben wird, wo er sofort eine ca. 6—10 mm hohe Säule bildet.

Die bei Anwendung des Apparates sich ergebenden Resultate sind sehr genau. Die Vortheile liegen in der Vermeidung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit und darin, dass man den ganzen Versuch ausführen kann, ohne seine Hände mit der Lauge in Berührung zu bringen. Die Lauge kann mässig concentrirt (etwa 3—4 Thle. Wasser auf 1 Thl. Aetzkali) angewandt und wenigstens 3 Mal gebraucht werden.

Der Apparat ist in der Werkstätte von Greiner und Friedrich in Stützerbach (Thüringen) angefertigt. (Z. anal. Chem. **19.** 452—55. Anf. Nov. [März.] Tübingen.)

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts permanenter Gase, von Victor Meyer. Das Gas wird in einem mit 2 Capillarröhren versehenen Glasgefäss von 100—200 ccm Inhalt (Fig. 8a Taf. II) aufgefangen, nachdem das Gefäss auf die Versuchstemperatur gebracht war und dann, sobald es die Temperatur des Gefässes angenommen hat, mittels einer anderen, auf dasselbe nicht einwirkenden Gasart aus dem Apparate verdrängt und bei gewöhnlicher Temperatur gemessen. Das zum Verdrängen zu verwendende Gas, sowie die Art der Aufsammlung richten sich nach den Eigenschaften des Versuchsobjects. Ist dasselbe ein in Wasser unlösliches Gas, so geschieht die Verdrängung mittels trockener Kohlensäure oder Salzsäure, und die Aufsammlung erfolgt über Kalilauge oder Wasser. Will man das Chlor auf seine Dichte untersuchen, so bewirkt man die Verdrängung mittels Kohlensäure, leitet das Chlor in Jodkaliumlösung ein und bestimmt die Menge des ausgeschiedenen Jods durch Titriren etc. Unmittelbar vor und nach der Anstellung des beschriebenen Versuchs wird der Apparat mit trockener Luft oder trockenem Stickstoff gefüllt, diese mittels Kohlensäure oder Salzsäure verdrängt und über Kalilauge, resp. Wasser aufgesammelt und gemessen. Die gefundenen Luft- oder Stickstoffvolume müssen vor und nachher die gleichen sein, wenn die Temperatur constant geblieben ist, und nur dann hat der Versuch Gültigkeit. Aus dem Vergleiche der Volume einerseits der aufgesammelten Luft, ande-

rerseits des erhaltenen Gases, die beide bei gleicher (Zimmer-) Temperatur und gleichem Drucke (dem herrschenden Atmosphärendrucke) gemessen werden, ergiebt sich das spec. Gew. der zu untersuchenden Gasart bei der hohen Versuchstemperatur, wenn es bei Zimmertemperatur bekannt ist, ohne dass man Versuchstemperatur oder Druck zu bestimmen nöthig hat. Auch Wägungen kommen dabei nicht vor, und die einzigen vorzunehmenden Messungen sind Gasvolumablesungen.

Dies Verfahren ist sehr leicht ausführbar, so lange man noch mit Glasgefässen arbeiten kann. Bei sehr hohen Temperaturen müsste man Gefässe von der oben gezeichneten Gestalt aus Porcellan, Platin etc. verwenden; da dem Vf. solche zur Zeit nicht zur Verfügung stehen, so hat er bisher ein Gefäss aus Porcellan mit capillaren Stielen in der Weise hergestellt, dass er ein genau cylindrisches Berliner Porcellanrohr, das aussen und innen glasirt ist, in einem horizontalen Schlösing'schen Gebläseofen erhitzte und die aus der Muffel herausragenden Enden mit zwei scharf abgeschnittenen, dicken Glasstäben, deren Durchmesser nur um ein Minimum kleiner ist als der innere des Porcellanrohrs, ausfüllte. Die Zu- und Ableitung der Gase geschah mittels durchbohrter Korke, in denen capillare Gaszuleitungsröhren steckten, die bis dicht an die Glasstäbe reichten, wie es Fig. 8b versinnlicht. (Ber. chem. Ges. **13.** 2019—21. 22. Nov. [Octbr.] 1880. Zürich.)

Bestimmung des Schwefels in Leuchtgas durch Verbrennung von Sauerstoff, von W. G. Mixter. (Fig. 9 Taf. II.) Das von dem Vf. vorgeschlagene Verfahren bietet nur in der Art der Ausführung etwas neues. Die Verbrennung wird in einem grossen Ballon von mindestens 15 l Inhalt ausgeführt, welcher mit Sauerstoff gefüllt und so aufgestellt wird, dass man einen Strom von Wasser über die Aussenwand fliessen lassen kann. Das Leuchtgas strömt durch die Glasröhre *b* ein, welche an ihrem Ende ein kurzes Ausströmungsrohr von Platinblech trägt. Der Stöpsel *d* kann von Kautschuk sein, doch muss er vorher mit Kalilösung ausgekocht sein. In das Sicherheitsrohr *c* bringt man einige Tropfen Wasser. Das Gas wird durch einen Gaszähler gemessen. Man zündet das Gas ausserhalb des Ballons an, macht die Flamme sehr klein und führt in dem Moment, wenn der Zeiger des Gaszählers den Theilstrich Null passirt, das Rohr ein, indem man den Kork fest aufsetzt; dann macht man die Flamme ein wenig grösser. Es werden in diesem Momente einige Blasen Sauerstoff durch die Sperrflüssigkeit in dem Sicherheitsrohre nach aussen gehen und bald darauf, wenn der Ballon gut abgekühlt ist, wieder einige Blasen Luft eintreten. Wenn nach längerer Zeit die Flamme dunkler zu brennen beginnt, unterbricht man den Gasstrom, stellt den Ballon aufrecht und lässt durch das Rohr *c* einige Tropfen Brom einfliessen. Hierauf entfernt man den Kork und bedeckt die Oeffnung des Ballons mit einer Glasplatte. Nachdem die Nebel, welche durch Einführung des Broms entstanden waren, vollständig verschwunden sind, spült man den Ballon 3 oder 4 Mal mit Wasser aus, wobei man sorgt, dass alle Theile der Wand davon gut benetzt werden. Die Waschwässer werden vereinigt, auf ein kleines Volum eingedampft, filtrirt und die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Gewöhnliches Leuchtgas verlangt etwa das $1^1/_2$fache seines Volums an Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung. Zur Prüfung dieser Methode verbrannte der Vf. Wasserstoffgas, welches mit einer abgewogenen Menge Schwefelkohlenstoffdampf gemischt war, und erhielt übereinstimmende Resultate. (Amer. Chem. Journ. **2.** 244—46. Oct. 1880.)

Regulator für Dampfdruck, von A. D'Arsonval. In gewissen Fällen ist es nöthig: 1. in einem Kessel einen absolut constanten Druck bei verschiedenem Dampfverbrauch zu erhalten; 2. Brennmaterial nur im Verhältniss der verbrauchten Dampfmenge aufzuwenden und 3. endlich, den Gang des Instrumentes vollkommen automatisch zu machen um jede Gefahr der Explosion zu vermeiden.

Das Instrument, welches der Vf. construirt hat, löst diese Aufgabe und hat sich durch dreijährigen Gebrauch bewährt. Als Brennmaterial dient Leuchtgas. Das Reservoir kann ein Dampfkessel von beliebiger Grösse und Gestalt sein. Der Regulator ist in Fig 10 Taf. II abgebildet. Es besteht aus einer Kautschukmembran 8, welche zwischen zwei Metallplatten eingeschraubt ist. Die untere Fläche der Membran steht mit dem Dampf durch eine enge Bleiröhre in Verbindung, welche sich an die Röhre 1 anschliesst, die durch Füllung mit Wasser auf der Temperatur der Umgebung erhalten wird. Die obere Fläche der Membran ist gegen eine Metallscheibe 2 gepresst, welche durch Vermittelung einer festen Stange 5 den Druck eines Gewichtes 6 überträgt, das an einer Hebelstange hängt. Das Ganze ist also so eingerichtet wie ein gewöhnliches Sicherheitsventil. An der oberen Fläche der Scheibe 2 mündet ein Rohr 3, welches Gas zuführt und durch 4 wieder ausströmt, um zu dem Brenner zu gelangen. Die Membran wirkt wie ein Sicherheitsventil. Denkt man sie sich so belastet, dass sie sich erst bei einem Druck von 5 Atmosphären erhebt, so wird, so lange dieser Druck nicht erreicht ist, das Gas ungehindert zum Brenner strömen, sobald aber 5 Atmosphären überschritten werden, erhebt sich die Scheibe 2 durch den Dampf und beschränkt den Gasstrom. Von jetzt ab bleibt der Druck constant, wie gross auch der Dampfverbrauch sein möge. Der Hebel ist nach Atmosphären graduirt und durch eine einfache Verschiebung des Gewichtes kann man den Druck beliebig ändern.

Die Einrichtung bedarf keiner Ueberwachung, weil, sobald der Druck durch irgend eine Ursache die bestimmte Grenze überschreitet, das Gas verlöschen wird. Von vornherein lässt sich befürchten, dass eine schwache Kautschukmembran dem beträchtlichen Drucke nicht widerstehen dürfte, die Erfahrung hat aber das Gegentheil bewiesen. Fig. 17 zeigt eine Anwendung dieser Vorrichtung zur Erzeugung eines Luftstromes von constantem Drucke zur Speisung eines Gaslöthrohres. Der Luftstrom wird erzeugt durch Aspiration von Luft mittels Dampf. Das Gemenge beider geht durch eine Kühlschlange wo der Dampf sich verdichtet. Der Dampfkessel wird durch Gas geheizt und der Versuch zeigte, dass der Druck desselben bei jedem beliebigen Gasverbrauch vollkommen constant blieb. (C. r. **91.** 1063—65. [27.*] Dec. 1880.)

Eine einfache handliche Pipette, von C. Mann. (Fig. 11 Taf. II.) Bei vielen zu pipettirenden Substanzen, wie Chloroform, Blausäure, Chlorwasser etc., ist die Anwendung der gewöhnlichen Saugpipetten eine sehr missliche. Seit einer langen Reihe von Jahren bedient sich Vf. zum Pipettiren solcher Substanzen einer einfachen Vorrichtung, die sich jeder selbst mit der grössten Leichtigkeit anfertigen kann. Es ist dieselbe bereits in der von Mendelejeff erschienenen russischen Uebersetzung der analytischen Chemie von Gérardt und Chancel (1864. 30) beschrieben und empfohlen worden.

Ein einfaches, dem betreffenden Zwecke entsprechend dickes Glasrohr verjüngt man an dem einen Ende pipettenartig, während man den Rand des anderen Endes über der Flamme der Spirituslampe oder des Gasbrenners, um ein geringes verbreitend, nach aussen umbiegt. Dann schiebt man diese Pipette, die man nach Wunsch durch Feilstriche graduirt, durch die genau schliessende Durchbohrung eines Korkes, den man in eine etwa 10 cm oder entsprechend langes Stück weiteren Glasrohres als das zur Pipette dienende, setzt. Das obere Ende des weiteren Glasrohres verschliesst man luftdicht mit einem Korke. Um beide Korke am weiteren Rohre möglichst festsitzend zu machen, schmiert man sie mit etwas Colophoniumpulver ein. Die obere Hälfte des dünneren Pipettenrohres schmiert man mit etwas Talg ein, damit es leichter in der Durchbohrung des Korkes hin und her bewegt werden kann. Schiebt man nun die Pipette bis in die Nähe des soliden Korkes, taucht sie dann in die betreffende, zu pipettirende Flüssigkeit und schiebt durch den Druck des Daumens das obere weitere Glasrohr hinauf, so entsteht in demselben eine Luftverdünnung, durch welche die Flüssigkeit zum Hineindringen in die Pipette gezwungen wird. Dieses geschieht bei gelindem Drucke in so ruhiger Weise, dass selbst kleine Tropfen auf der Oberfläche einer Flüssigkeit in einem cylindrisch schmalen Glase mit Leichtigkeit abgehoben werden können. Aber ausser der Anwendung dieses Apparates zum Pipettiren, die Respirationsorgane beim Saugen schädlich beeinflussender oder ekelerregender Flüssigkeiten, wie Harn etc., und der Verwendung zur Trennung specifisch verschieden schwerer, nicht mischbarer Flüssigkeiten, lassen sich auch geringe Niederschläge vom Boden oder schwerere Flüssigkeiten aus demselben leicht herausheben. (Pharm. Z. für Russl. **20.** 3 und 4. 4. Januar. St. Petersburg.)

Ein einfacher Aspirator, von Fr. Lux. Man kann sich denselben leicht aus einer etwa 3 cm weiten Glasröhre mittels Korken herstellen (Fig. 12 *b*, Taf. II.); die Fig. 12 *a* zeigt einen Apparat ganz aus Glas geblasen, die Handhabung ist eine sehr einfache. Eine der Ansatzröhren führt das Triebwasser zu, eine andere mit angehängtem Gummischlauche dasselbe ab, eine dritte Röhre ist mit dem Gefässe verbunden, durch welches Luft gesaugt oder in welchem ein luftverdünnter Raum hergestellt werden soll; die vierte Röhre kann gleichzeitig demselben Zwecke dienen, oder sie ist mit einem Manometer verbunden, oder einfach mit einem Stopfen verschlossen. Es ist, abgesehen vom Nutzeffecte, gleichgültig, ob das Wasser durch eine obere oder untere Röhre eintritt, ob dasselbe oben oder unten abfliesst, und ob die Luft durch eine obere oder untere Röhre gesaugt wird, im letzteren Falle nur vorausgesetzt, dass das auszusaugende Gefäss sich etwas höher wie der Aspirator befindet. In allen Fällen fördert das durchströmende Wasser eine reichliche Menge Luft und pumpt Gefässe rasch auf den der Länge des Abfallrohres entsprechenden Grad der Verdünnung aus. Es empfiehlt sich indessen, besonders beim Gebrauche von verhältnissmässig geringen Mengen Wasser, die sich ohnehin in den meisten Fällen ergebende Anordnung, dass das Wasserabfallrohr unten und das Luftzuführungsrohr oben angebracht ist.

Der das Gemenge von Wasser und angesaugter Luft abführende Gummischlauch hat eine lichte Weite von 5 mm und eine Länge von 1 m; derselbe trägt nahe seinem oberen Ende einen Quetschhahn mit Stellschraube, dessen richtige Benutzung wesentlich die Oeconomie des Apparates bedingt. Man verfährt hierbei folgendermassen:

Nachdem der Zufluss des Wassers nach Wunsch regulirt ist, schliesst man den Quetschhahn am Abfallrohre nahezu gänzlich, so dass ein Stauen des Wassers eintritt. Nachdem man sodann Daumen und Zeigefinger der einen Hand an den Schlauch, unmittelbar unter dem Quetschhahn, leicht und ohne zu drücken, angelegt hat, öffnet man langsam durch Drehen der Stellschraube den Quetschhahn. Sobald dadurch der Schlauch an dieser Stelle seinen Querschnitt wieder bis *zu einem gewissen Grade erweitert hat*, der sich ganz nach der Menge des durchlaufenden Was-

sem richtet, reisst das abfliessende Wasser mit Heftigkeit die Luft mit sich fort, und es tritt durch den Anprall der Luftblasen an die verengte Stelle eine deutlich fühlbare continuirliche Vibration ein. Dreht man nun den Quetschhahn langsam noch weiter auf, so kommt ein Moment, wo die continuirlichen Vibrationen in intermittirende übergehen, und der Apparat hat nun das Maximum seiner Leistungsfähigkeit erreicht. (Z. anal. Chem. **19.** 455—57. Anf. Nov.)

Aräometrische Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch, von F. Soxhlet. (Fig. 14 Taf. II.) Für die Bestimmung des werthvollsten Bestandtheiles der Milch, des Fettes, erwies sich bisher nur eine Methode als zuverlässig, die gewichtsanalytische. Die vielen in Vorschlag gebrachten Verfahrungsweisen, welche an Stelle der angeführten umständlichen, und nur von einem Fachchemiker auszuführenden Methode treten sollten, leiden an principiellen Fehlern und setzen deshalb von vornherein geringe Anforderungen in Bezug auf Genauigkeit voraus. Als die beste aus der Reihe dieser Methoden, welche nicht mehr als relative Brauchbarkeit beanspruchen, gilt mit Recht zur Zeit die von Tollens und Schmidt verbesserte Marchand'sche Lactobutyrometerprobe. Doch lässt auch diese an Genauigkeit viel zu wünschen übrig; denn nach den Versuchen, die Tollens selbst ausführte, differiren die Untersuchungsresultate bei ein und derselben frisch gemolkenen Milch um 0,3 p. c., und bei gestandener Milch um 0,56 p. c., d. i. um 10 und 16 p. c. der Gesammtmenge des Fettes. Für die Prüfung der Milch auf Unverfälschtheit spielen aber 0,3 oder gar 0,56 p. c. eine grosse Rolle; nicht minder in dem Kalkül einer grösseren Molkerei, für die ein Mindergehalt von 0,3 p. c. Fett eine Minderausbeute von 10 p. c. Butter bedeutet. Die Aufgabe, die gewichtsanalytische Fettbestimmungsmethode durch ein ebenso sicheres Verfahren zu ersetzen, welches auch von Laien ohne Anwendung der Waage und des sonstigen analytischen Apparates ausgeführt werden kann, ist also auch durch die Lactobutyrometerprobe, selbst nach dem von Tollens und Schmidt verbesserten Verfahren, nicht gelöst, und die Milchprüfung, wenn es sich nicht um arge Fälschungen handelt, noch immer vor das Forum des Chemikers von Fach verwiesen. Die zu beschreibende neue Methode, welche kaum umständlicher oder schwieriger als die Lactobutyrometerprobe auszuführen ist, ist, wie gezeigt werden soll, ebenso zuverlässig und genau als die gewichtsanalytische Methode.

Das Princip derselben kam bisher bei keiner der Milchprüfungsmethoden zur Anwendung. Es besteht in Folgendem: Schüttelt man gemessene Mengen von Milch, Kalilauge und Aether zusammen, so löst sich, wie schon bekannt, das Fett vollständig im Aether und sammelt sich nach kurzem Stehen als klare Aetherfettlösung an der Oberfläche. Ein kleiner Theil des Aethers bleibt hierbei in der unterstehenden Flüssigkeit gelöst, ohne jedoch Fett in Auflösung zu halten (mit Aether gesättigtes Wasser löst keine Spur Fett). Die gelöst bleibende Aethermenge ist unter Einhaltung einer Massregel ganz constant. Die übrige Menge bildet mit dem Milchfette eine Lösung, die um so concentrirter ist, je mehr Fett in der Milch anwesend war. Die Concentration dieser Aetherfettlösung, resp. deren Fettgehalt, lässt sich durch Bestimmung des spec. Gew. derselben ermitteln, und zwar ebenso genau und sicher, wie der Alkoholgehalt wässerigen Weingeistes durch das Alkoholometer, da die Differenz zwischen dem spec. Gew. von Fett und Aether ebenso gross ist, wie die von Wasser und Alkohol.

Erfordernisse: 1. Der Apparat für die Ausführung der Dichtebestimmung mit den beigegebenen drei Messröhren zum Abmessen von Milch, Kalilauge und Aether und mehrere Schüttelflaschen. 2. Kalilauge vom spec. Gew. 1,26—1,27; man bereitet dieselbe, indem man 400 g festes Aetzkali in $^{1}/_{2}$ l Wasser löst und nach dem Erkalten zu einem Liter auffüllt, oder indem man 400 g Aetzkali mit 870 g Wasser zusammenbringt. 3. Wasserhaltiger (wassergesättigter) Aether: Man schüttelt käuflichen Aether mit etwa $^{1}/_{10}$—$^{2}/_{10}$ Raumtheilen Wasser bei gewöhnlicher Zimmertemperatur mehrere Male kräftig durch und giesst oder hebt den Aether ab. 4. Gewöhnlicher Aether. 5. Ein Gefäss (Topf) von mindestens 4 l Inhalt mit Wasser, welches man auf die Temperatur von 17—18°C. zu bringen hat. Für die gleichzeitige Ausführung mehrerer Versuche muss das Gefäss entsprechend grösser sein. Bei warmer Zimmertemperatur nimmt man 17°, bei kühler 18°C. als Anfangstemperatur.

Ausführung des Verfahrens: Von der gründlich gemischten Milch, welche man auf $17^{1}/_{2}$°C. (17—18°) abgekühlt, beziehungsweise erwärmt hat*, misst man 200 ccm ab, indem man die grosse

---

* Da man die Milch auf $17^{1}/_{2}$ abkühlen muss, bestimmt man passender Weise auch das spec. Gew. der Milch mittels des Lactodensimeters bei dieser Temperatur und reducirt auf die übliche Temperatur von 15°, indem man zu den abgelesenen Graden $^{1}/_{2}$° hinzuzählt. Um die [illegible] der Milch rasch und sicher zu bestimmen, hat Vf. bei J. Greiner in München Lactometer *anfertigen lassen*, an deren Spindel die einzelnen Grade anstatt 2—3, wie bisher gebräuchlich, *10 mm weit von einander abstehen;* dafür sind die überflüssigen Grade 15—23 und *fortgelassen.*

Pipette bis zur Marke voll saugt; man lässt den Inhalt der Messröhre in eine der Schüttelflaschen von 300 ccm Inhalt auslaufen und entleert die Messröhre schliesslich durch Einblasen.

Auf gleiche Weise misst man 10 ccm Kalilauge mit der kleinen Pipette ab, fügt diese der Milch zu, schüttelt gut durch und setzt nun 60 ccm wasserhaltigen Aether zu, welchen man mit der entsprechenden Messröhre abgemessen hat. Der Aether soll beim Einmessen eine Temperatur von 16,5—18,5°C. haben (17$^1/_2$°C. normal). Nachdem die Flasche gut mittels eines Korkes oder besser Gummistöpsels verschlossen wurde, schüttelt man dieselbe $^1/_2$ Minute heftig durch, setzt sie in das Gefäss mit Wasser von 17—18°C. und schüttelt $^1/_4$ Stunde lang von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Minute die Flasche ganz leicht durch, indem man jedesmal 3—4 Stösse in senkrechter Richtung macht. Nach weiterem viertelstündigen ruhigen Stehen hat sich im oberen verjüngten Theile der Flasche eine klare Schicht angesammelt. Die Ansammlung und Klärung dieser Schicht wird beschleunigt, wenn man in der letzten Zeit dem Inhalte der Flasche eine schwach drehende Bewegung verleiht. Es ist gleichgültig, ob sich die ganze Fettlösung an der Oberfläche angesammelt hat oder nur ein Theil, wenn dieser nur genügend gross ist, um die Senkspindel zum Schwimmen zu bringen. Die Lösung muss vollkommen klar sein. Bei sehr fettreicher Milch (4$^1/_2$—5 p. c.) dauert die Abscheidung länger als die angegebene Zeit; manchmal, aber ausnahmsweise, 1—2 Stunden. In solchen Fällen, wie überhaupt, wenn man ein genügend grosses Wassergefäss hat, ist es zweckmässig, die wohlverschlossenen Flaschen horizontal zu legen; der Weg wird den aufsteigenden Tröpfchen dadurch bedeutend abgekürzt und die Ansammlung einer Schicht begünstigt. Nach der Aufwärtsstellung der Flaschen empfiehlt sich auch hier, die Klärung durch die angeführte drehende Bewegung zu unterstützen.

Der Apparat, welcher zur Dichtebestimmung der Fettlösung dient, ist folgendermassen eingerichtet: Das Stativ trägt mittels verstellbarer Muffe einen Halter für das Kühlrohr *A*, an dessen Ablaufröhren sich kurze Kautschukschläuche befinden. Der Träger des Kühlrohres ist um die waagrechte Achse drehbar, so dass das genannte Rohr in horizontale Lage gebracht werden kann. Centrisch in dem Kühlrohre befestigt ist ein Glasrohr *B*, welches um 2 mm weiter ist, als der Schwimmkörper des Aräometers, zu dessen Aufnahme es bestimmt ist. Um ein Verschliessen des unteren Theiles durch das Aräometer oder ein Festklemmen des letzteren zu verhindern, sind an dem unteren Ende drei nach innen gerichtete Spitzen angebracht. Das obere offene Ende ist mittels eines Korkes zu verschliessen. Das Aräometer *C* trägt auf der Scala des Stengels die Grade 66—43, welche den spec. Gewichten 0,766—0,743 bei 17$^1/_2$°C. entsprechen; die ganzen Grade sind durch einen feineren und kleineren Strich in Halbe getheilt. Im Schwimmkörper des Aräometers befindet sich ein in $^1/_5$ Grade nach C. getheiltes Thermometer, welches noch $^1/_{10}$° abzulesen gestattet. An die verengte Verlängerung des Rohres *B*, welche aus dem unteren Ende des Kühlrohres *A* herausragt, ist mittels eines kurzen Kautschukschlauches ein knieförmig gebogenes Glasrohr *D* befestigt, welches durch die eine Bohrung eines conischen Korkstöpsels *E* geht; durch die andere Bohrung des letzteren geht gleichfalls ein Knierohr *F* mit kürzerem senkrechten Schenkel. Der Kautschukschlauch kann durch einen Quetschhahn zugeklemmt werden. Das Stativ trägt gleichzeitig die drei Messröhren für Milch, Lauge und Aether.

Der Apparat wird nun wie folgt benutzt. Man taucht den Kautschukschlauch des unteren seitlichen Ablaufrohres am Kühler in das Gefäss mit Wasser, saugt am oberen Schlauche, bis der Zwischenraum des Kühlers sich mit Wasser gefüllt hat und verschliesst, indem man beide Schlauchenden durch ein Glasröhrchen vereinigt. Man entfernt nun den Stöpsel der Schüttelflasche, steckt an dessen Stelle den Kork *E* in die Mündung und schiebt das langschenkelige Knierohr so weit herunter, dass das Ende bis nahe an die untere Grenze der Aetherfettschicht eintaucht, wie es durch die Zeichnung versinnlicht ist. Nachdem man den kleinen Gummiblasebalg an das kurze Knierohr *F* gesteckt und den Kork in der Röhre *C* gelüftet hat, öffnet man den Quetschhahn und drückt möglichst sanft die Kautschukkugel *G*; die klare Fettlösung steigt nun in das Aräometerrohr und hebt das Aräometer; wenn letzteres schwimmt, schliesst man den Quetschhahn und befestigt den Kork im Aräometerrohre, um Verdunstung des Aethers zu vermeiden. Man wartet 1—2 Minuten, bis Temperatur-Ausgleichung stattgefunden hat und liest den Stand der Scala ab, nicht ohne vorher die Spindel möglichst in die Mitte der Flüssigkeit gebracht zu haben, was durch Neigen des Kühlrohres am beweglichen Halter und durch Drehen an der Schraube des Stativfusses sehr leicht gelingt. Es wird diejenige Stelle der Scala abgelesen, welche mit dem mittleren Theile der vertieft gekrümmten unteren Linie der Flüssigkeitsoberfläche (Meniscus) zusammenfällt. Auf diese Weise lassen sich leicht Fünftel der halben Grade, also Zehntel-Grade, d. i. Einheiten der vierten Decimalstelle, ablesen. Da das spec. Gew. durch höhere Temperatur verringert, durch niedrigere erhöht wird, so muss die Temperatur bei der Bestimmung des spec. Gew. der Aetherfettlösung berücksichtigt werden. Man liest deshalb kurz vor oder nach der Aräometerablesung die Temperatur der Flüssigkeit an dem Thermometer im Schwimmkörper auf $^1/_{10}$°C. ab. War die Temperatur genau 17,5°C., so ist die Angabe des Aräometers ohne Weiteres richtig; im anderen Falle hat man das abgelesene spec. Gew. auf das richtige bei 17$^1/_2$°C. zu reduciren, was sehr einfach ist: Man zählt für jeden Grad Celsius, den

das Thermometer mehr zeigt als 17,5°C., einen Grad zum abgelesenen Aräometerstand hinzu und zieht für jeden Grad Celsius, den es weniger als $17^1/_2$° zeigt, einen Grad von der Aräometerangabe ab (dasselbe gilt selbstverständlich für Bruchtheile eines Grades, Zehntel); z. B. abgelesen 58,9 Grade bei 16,8°C. wirkliche Grade 58,2; abgelesen 47,6° bei 18,4°C. corrigirt auf die Normaltemperatur — 48,5. Die Temperatur des Kühlwassers darf zwischen 16,5° und 18,5° C. schwanken. Aus dem für $17^1/_2$°C. gefundenen spec. Gew. ergiebt sich direct der Fettgehalt in Gewichtsprocenten aus folgender Tabelle.

Tabelle

angebend den Fettgehalt der Milch in Gewichtsprocenten nach dem spec. Gewichte der Aetherfettlösung bei 17,5°C.*

Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.	Spec. Gew.	Fett p. c.
43	2,07	*46*	2,40	*49*	2,76	*52*	3,12	*55*	3,49	*58*	3,90	*61*	4,32	*64*	4,79
43,1	2,08	46,1	2,42	49,1	2,77	52,1	3,14	55,1	3,51	58,1	3,91	61,1	4,33	64,1	4,80
43,2	2,09	46,2	2,43	49,2	2,78	52,2	3,15	55,2	3,52	58,2	3,92	61,2	4,35	64,2	4,82
43,3	2,10	46,3	2,44	49,3	2,79	52,3	3,16	55,3	3,53	58,3	3,93	61,3	4,36	64,3	4,84
43,4	2,11	46,4	2,45	49,4	2,80	52,4	3,17	55,4	3,55	58,4	3,95	61,4	4,37	64,4	4,85
43,5	2,12	46,5	2,46	49,5	2,81	52,5	3,18	55,5	3,56	58,5	3,96	61,5	4,39	64,5	4,87
43,6	2,13	46,6	2,47	49,6	2,83	52,6	3,20	55,6	3,57	58,6	3,98	61,6	4,40	64,6	4,88
43,7	2,14	46,7	2,49	49,7	2,84	52,7	3,21	55,7	3,59	58,7	3,99	61,7	4,42	64,7	4,90
43,8	2,16	46,8	2,50	49,8	2,86	52,8	3,22	55,8	3,60	58,8	4,01	61,8	4,44	64,8	4,92
43,9	2,17	46,9	2,51	49,9	2,87	52,9	3,23	55,9	3,61	58,9	4,02	61,9	4,46	64,9	4,93
44	2,18	*47*	2,52	*50*	2,88	*53*	3,25	*56*	3,63	*59*	4,03	*62*	4,47	*65*	4,95
44,1	2,19	47,1	2,54	50,1	2,90	53,1	3,26	56,1	3,64	59,1	4,04	62,1	4,48	65,1	4,97
44,2	2,20	47,2	2,55	50,2	2,91	53,2	3,27	56,2	3,65	59,2	4,06	62,2	4,50	65,2	4,98
44,3	2,22	47,3	2,56	50,3	2,92	53,3	3,28	56,3	3,67	59,3	4,07	62,3	4,52	65,3	5,00
44,4	2,23	47,4	2,57	50,4	2,93	53,4	3,29	56,4	3,68	59,4	4,09	62,4	4,53	65,4	5,02
44,5	2,24	47,5	2,58	50,5	2,94	53,5	3,30	56,5	3,69	59,5	4,11	62,5	4,55	65,5	5,04
44,6	2,25	47,6	2,60	50,6	2,96	53,6	3,31	56,6	3,71	59,6	4,12	62,6	4,56	65,6	5,05
44,7	2,26	47,7	2,61	50,7	2,97	53,7	3,33	56,7	3,72	59,7	4,14	62,7	4,58	65,7	5,07
44,8	2,27	47,8	2,62	50,8	2,98	53,8	3,34	56,8	3,73	59,8	4,15	62,8	4,59	65,8	5,09
44,9	2,28	47,9	2,63	50,9	2,99	53,9	3,35	56,9	3,74	59,9	4,16	62,9	4,61	65,9	5,11
45	2,30	*48*	2,64	*51*	3,00	*54*	3,37	*57*	3,75	*60*	4,18	*63*	4,63	*66*	5,12
45,1	2,31	48,1	2,66	51,1	3,01	54,1	3,38	57,1	3,76	60,1	4,19	63,1	4,64		
45,2	2,32	48,2	2,67	51,2	3,03	54,2	3,39	57,2	3,78	60,2	4,20	63,2	4,66		
45,3	2,33	48,3	2,68	51,3	3,04	54,3	3,40	57,3	3,80	60,3	4,21	63,3	4,67		
45,4	2,34	48,4	2,70	51,4	3,05	54,4	3,41	57,4	3,81	60,4	4,23	63,4	4,69		
45,5	2,35	48,5	2,71	51,5	3,06	54,5	3,43	57,5	3,82	60,5	4,24	63,5	4,70		
45,6	2,36	48,6	2,72	51,6	3,08	54,6	3,45	57,6	3,84	60,6	4,26	63,6	4,71		
45,7	2,37	48,7	2,73	51,7	3,09	54,7	3,46	57,7	3,85	60,7	4,27	63,7	4,73		
45,8	2,38	48,8	2,74	51,8	3,10	54,8	3,47	57,8	3,87	60,8	4,29	63,8	4,75		
45,9	2,39	48,9	2,75	51,9	3,11	54,9	3,48	57,9	3,88	60,9	4,30	63,9	4,77		

Um nun nach Beendigung einer Untersuchung den Apparat für die folgende Bestimmung in Stand zu setzen, lüftet man den Kork der Schüttelflasche und lässt die Fettlösung in dieselbe zurückfliessen. Hierauf giesst man das Aräometerrohr *C* mit gewöhnlichem Aether voll, zweckmässig mittels der dem Apparate beigegebenen Spritzflasche und lässt auch diesen abfliessen. Knierohr, Schlauch, Aräometerrohr und Aräometer werden nun vollständig dadurch ausgetrocknet, dass man mittels des Gummiblasebalges, welchen man nun an das untere Ende des langschenkeligen Knierohres (*D*) befestigt hat, einen kräftigen Luftstrom durch den Apparat treibt. Dabei neigt man, um ein Anlegen des Schwimmkörpers an das Innenrohr unschädlich zu machen, das Kühlrohr mit dem drehbaren Träger vor- und rückwärts, dreht auch einmal das Kühlrohr in den Ringen um seine Längsachse und bekommt so den Apparat rasch rein und trocken.

---

* Anstatt der vollständigen Zahlen für das spec. Gew. sind entsprechend den Angaben der *ndel-Scala nur die 2.,* 3. und 4. Decimalstelle hier angeführt und entspricht z. B. die Zahl *dem spec. Gew. 0,7430.*

Die ganze Bestimmung des spec. Gew., eingeschlossen die Reinigung des Apparates für die Benutzung zur folgenden Untersuchung dauert kaum 5 Minuten. Durch die beschriebene Art der Reinigung fällt auch das Bedenken gegen die Gebrechlichkeit des Aräometers weg; man hat das Instrument nie aus dem Rohre herauszunehmen. Um bei der Zusammenstellung des Apparates das Aräometer in das Rohr bequem einzuführen, giesst man das Rohr C $^3/_4$ voll mit gewöhnlichem Aether, senkt die Spindel ein und verfährt weiter, wie bei der Reinigung des Apparates. Der $^1/_2$ stündigen Absetzungszeit wegen kann eine Fettbestimmung erst nach 40—45 Minuten beendigt sein, man kann aber ebenso leicht 5 Fettbestimmungen in der Stunde ausführen, wenn man sie gleichzeitig in Arbeit nimmt. Da es in den meisten Fällen, für welche die beschriebene Methode bestimmt ist, darauf ankommt, mehrere Fettbestimmungen auszuführen, so kann dieselbe immerhin als eine sehr expeditive bezeichnet werden. Zur Bestimmung des Fettgehaltes nach dem spec. Gew. der Aetherlösung dient die Tabelle auf S. 270. (Nach einem Separatabdr. aus der Ztschr. des Landw. Ver. in Bayern.)

Oscar Dietzsch bespricht unter dem Titel: „Ueber die neue Methode zur Fettbestimmung der Milch, und das Lactobutyrometer von Marchand Salleron" beide Prüfungsmethoden, hebt verschiedene Uebelstände hervor und macht Vorschläge zur Verbesserung des Lactobutyrometers. (Rep. anal. Chem. 1, 33—34. 1. Febr. Zürich.)

Thermo-Regulator für hohe Temperaturen, von D'Arsonval. In der folgenden Mittheilung beschreibt der Vf. einen Apparat, der die Regulirung der Temperatur bis mindestens 1200° gestattet. Das Instrument ist zugleich ein Pyrometer, welches jeden Augenblick seinen eigenen Gang controlirt. Es gestattet mit grosser Genauigkeit, alle Temperaturen zu reguliren, die unterhalb der Erweichungstemperatur des Porcellans liegen. Die Regulirung wird durch ein eingeschlossenes Luftvolum bewirkt. Abweichend von anderen Instrumenten dieser Art bleibt hier die Masse und das Volum der Luft constant, und zur Regulirung der Temperatur werden nur die Variationen des Druckes benutzt. In der That hat Regnault gezeigt, dass es für Luftpyrometer vortheilhafter ist, die Druckänderungen der Gasmasse unter constantem Volum zu benutzen, als den Druck constant zu erhalten und das Volum sich verändern zu lassen; denn in dem letzteren Falle vermindert sich die Zahl der Gasmoleküle, welche der Einwirkung der Wärme ausgesetzt sind, um so mehr, je höher die Temperatur steigt, und infolge dessen wird die Empfindlichkeit des Apparates geringer. Andererseits ist die Relation zwischen der Temperatur und dem Drucke einer Gasmasse durch die Formel $P_t = P_0 (1 + \alpha t)$ gegeben, wo $\alpha = 0{,}003665$ ist. Der Apparat hat in seiner Construction grosse Aehnlichkeit mit dem oben auf Seite 266 beschriebenen Druckregulator. Er besteht aus 3 Theilen, welche in Fig. 16 Taf. II. dargestellt sind: 1. einem Luftreservoir, welches in dasjenige Mittel taucht, dessen Temperatur constant erhalten werden soll und welches, je nach dem Zwecke, entweder aus Glas oder aus Porcellan ist; 2. einem Capillarmanometer in Form einer grossen U-Röhre mit Quecksilber; 3. dem eigentlichen Regulator, welcher mit dem Brenner in Verbindung steht. Eine capillare Kupferröhre verbindet das Luftreservoir mit einer hohlen Röhre g, welche hermetisch mit einem Schraubenstöpsel verschlossen ist. Von dieser gehen zwei andere capillare Röhren aus, die eine zum Manometer, die andere zum Regulator. Hierdurch stehen diese drei Theile des Apparates mit einander in Verbindung und der Schraubenstöpsel gestattet, das ganze System mit der atmosphärischen Luft in Verbindung zu setzen. Die Membran des Regulators steht durch ihre untere Fläche mit der Luft des Reservoirs in Verbindung und wie beim Druckregulator (siehe oben) wird der Druck, den sie empfängt, durch ein Gewicht (6) äquilibrirt, welches auf einem Hebel verschoben werden kann; das Gas strömt durch die Röhre (3) ein und durch die Röhre (4) wieder aus, um zum Brenner zu gehen.

Die Art, wie der Apparat functionirt, ist folgende: Sobald das Manometer die gewünschte Temperatur anzeigt, verschiebt man das Gewicht (6) auf dem Hebel, bis der Druck der Luft die Membran hebt und das Feuer reducirt; von diesem Momente an bleibt die Temperatur constant. Der Apparat ist den Veränderungen des atmosphärischen Druckes unterworfen, doch ist diese Fehlerquelle für hohe Temperaturen ohne Bedeutung. Wenn das Manometer nicht zu gross werden soll, kann der Apparat in dieser Form nur bis 300° benützt werden. Von dem Gebrauche eines Metallmanometers hat der Vf. abgesehen. Um aber auch Temperaturen über 300° mit diesem Apparate zu reguliren, wendet man folgenden Kunstgriff an:

Sobald die Temperatur bis auf 273°, d. h. bis auf 1 Atmosphäre Ueberdruck gestiegen ist, öffnet man den Schraubenstöpsel g, wodurch das Manometer sofort auf 0° sinkt, und schliesst sogleich wieder. Hierdurch ändert sich die Dichte der Luft im Manometer der Art, als wenn es bei 0° und bei halbem Atmosphärendrucke geladen wäre. Die Empfindlichkeit des Apparates wird allerdings ebenfalls auf die Hälfte vermindert, und um die Temperatur zu finden, muss man die Zahlen auf der Scala verdoppeln, indem man 273° dazu addirt. Der Apparat kann nur bis 873° gebraucht werden. Oeffnet man bei 546° von neuem, so kann man bis 1473° gehen etc.

Dieser Apparat hat bereits für chemische Zwecke Benutzung gefunden.

WIESNEGG hat statt des Oelbades einen Eisenblock angewendet, welcher zur Aufnahme der zu erhitzenden Röhren dient, und mit diesem Apparate hat der Vf. seinen Regulator verbunden (Fig. 15). Die Erhitzung kann hier sehr hoch getrieben werden ohne Gefahr der Entzündung und ohne die Unbequemlichkeiten, die ein Oel- oder Paraffinbad mit sich bringt. (C. r. **92.** 76—80. [10.*] Januar.)

Abänderung des Absorptionshygrometers, nach RÜDORFF, von F. NEESEN. Der Vf. hat das RÜDORFF'sche Instrument (**80.** 192) in folgender Weise zweckmässig verändert (Fig. 2 Taf. I). A und A_1 sind zwei gewöhnliche Kochflaschen, an deren Hälse Schliffstücke angeschmolzen sind. In diese passen hinein die kurzen Glasröhren D und D_1 mit a) oben einem zweiten Schliffstück C und C_1, b) den seitlichen, mit Hahn versehenen Röhren E und E_1 und c) den seitlichen, wie Figur zeigt, umgebogenen Röhren F und F_1. In die Schliffstücke C und C_1 passen die Glasröhrenfortsätze der Hahnbüretten B und B_1. Die beiden Apparate sind verbunden durch eine (etwa 4 mm im Durchmesser) Glasröhre H, die mit F und F_1 durch kurze Kautschukschläuche J und J_1 befestigt ist. In H befindet sich ein Index von Oel, zweckmässig nicht zu kurz, etwa 7—8 cm lang.

Vor dem Versuche werden zunächst A und A_1 durch Erwärmen und Hindurchblasen von Luft ausgetrocknet. Die Luft, welche auf ihren Feuchtigkeitsgehalt zu untersuchen ist, wird in A und A_1 hineingeblasen und darauf das Glasstück D sowie die Bürette B eingesetzt; ebenso D_1 und B_1. Die Hähne C und C_1 werden nun geschlossen, dann wird gewartet, ob der Oelindex in H ungeändert bleibt, eventuell kann man durch C und C_1 neue Luft zulassen. Man füllt jetzt zunächst die eine Bürette B mit concentrirter Schwefelsäure und lässt so viel von derselben herausfliessen, bis der Index die frühere Stelle wieder eingenommen hat. Die Bewegung des Oeltropfens ist folgende: im ersten Momente bewegt er sich nach A_1 hin, dann wird der Wasserdampf absorbirt von der einfliessenden Schwefelsäure, der Index bewegt sich rasch nach A; bei stärkerem Einfliessen der Schwefelsäure bleibt er etwas stehen, und die Stellung des Hahnes an B wird nun so regulirt, dass der Index stets ziemlich an der alten Stelle bleibt. Nach etwa zwei Minuten ist die Hauptmenge des Dampfes absorbirt, man überlässt nun den Apparat bei geschlossenem Hahne an B sich selbst; es wird nachträglich noch etwas Dampf absorbirt, und infolge dessen der Index sich langsam nach B bewegen. Von Zeit zu Zeit wird wieder Schwefelsäure eingelassen, bis schliesslich nach 10—15 Minuten der constante Stand des Index zeigt, dass aller Dampf absorbirt ist. Nun wird Schwefelsäure in B_1 eingefüllt und sofort ein zweiter Controlversuch mit dem Apparate A_1 etc. vorgenommen. (Wied. Ann. **11.** 526—29.)

Patente: J. WICKERSHEIMER, Berlin. *Verfahren, frisches Fleisch längere Zeit zu conserviren.* Eine Lösung von 36 g Potasche, 15 g Kochsalz und 60 g Alaun in 3 l Wasser werden auf 50° erwärmt und mit einer zweiten Lösung von 9 g Salicylsäure, 45 g Methylalkohol und 250 g Glycerin vermischt. Hiermit wird das zu conservirende Thier vor dem Oeffnen injicirt. Handelt es sich um Leichname von Thieren, welche nicht zum Genusse dienen sollen, so benutzt man eine ähnliche Lösung, welcher ausserdem noch Carbolsäure hinzugefügt wird.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

Hierzu ein Beiblatt.

№ 18. **Chemisches Central-Blatt.** 4. Mai 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Abney und **Festing**, Ueber den *Einfluss der molecularen Gruppirung in organischen Körpern auf die Absorption im Ultraroth des Spectrums.* Die Vff. haben die Absorptionsspectra verschiedener anorganischer und organischer Lösungen mit elektrischem Lichte photographirt. Der Apparat bestand aus drei Prismen und die Dicke der absorbirenden Schichten war ungefähr 6″. Verschiedene organische Radicale zeigten im Ultraroth charakteristische Banden, oder Gruppen von Banden, welche sich auch in allen ihren Verbindungen wiederholten, so dass man hieraus erkennen kann, ob eine Verbindung ein gewisses Radical enthält oder nicht. Die Aenderung, welche das Absorptionsspectrum einer Substanz durch Eintritt von Sauerstoff, Stickstoff etc. erfährt, wurde gleichfalls bestimmt. Es ist bemerkenswerth, dass einige charakteristische Absorptionsbanden des Benzolkernes (857), des Alkohols (900) und des Wassers und Chloroforms (824) mit gewissen Linien im Sonnenspectrum zusammenfallen. (Chem. N. **43**. 92. 25. [17.] Febr. Chem. Soc.)

Russell und **Lapraik**, Ueber die *Absorptionsbanden im sichtbaren Spectrum gewisser farbloser Flüssigkeiten.* Zur Erzeugung dieser Spectra wurden die Flüssigkeiten im Rohre von 8—12 Fuss Länge gefüllt. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Wasser, wässerigen Ammoniak, Aether, Alkoho , Methylamin etc. Die Absorptionsbanden des Ammoniaks und Methylamins scheinen identisch zu sein. (Chem. N. **43**. 92. 25. [17.] Febr. London, Chem. Soc.)

W. N. Hartley, Ueber die *Absorption der Sonnenstrahlen durch Ozon und die blaue Farbe der Atmosphäre.* II. Mittheil. (s. S. 66). Zur Bestimmung des Ozons wurde das auf dem Observatorium von Mont Souris gebräuchliche Verfahren angewendet. Das Ozon wird durch eine Lösung von arseniger Säure, welche mit etwas neutralem Jodkalium versetzt ist, absorbirt und der Ueberschuss der arsenigen Säure durch Jodlösung titrirt. Vf. gelangte zu folgenden Schlüssen: 1. Ozon ist ein Bestandtheil der höheren Luftschichten, und zwar findet er sich dort in grösseren Mengen als an der Erdoberfläche. 2. Ozon wird durch Berührung mit Gasen und organischen Substanzen in der feuchten Atmosphäre zerstört. 3. Die Absorptionskraft des Ozons in der Luft ist völlig ausreichend zur Erklärung der Begrenzung des Sonnenspectrums. 4. Die blaue Farbe der Atmosphäre rührt zum grössten Theile von Ozon her. (Chem. N. **43**. 142. 25. [17.] März. London, Chem. Soc.)

H. Ldoltna, Bemerkungen zu den Abhandlungen von THOMSEN über Multipla in dem optischen Drehungsvermögen organischer Substanzen. (Ber. Chem. Ges. **14**. 296 bis 299. 28. [14.] Febr.)

2. Allgemeine Chemie.

Laura Maude Passavant, Ueber das *specifische Volumen* des Chlorals. (Journ. Chem. Soc. **39**. *53—57; C.-Bl. 1881. 84.*)

D. A. Masson und **W. Ramsay**, Ueber die *specifischen Volumen von Natrium, Brom und Phosphor beim Siedepunkte*. (Journ. Chem. Soc. **39**. 49—53; C.-Bl. 1881. 84.)

E. Finot und **Armand Bertrand**, *Tabelle über die Concentration krystallisirender Salzlösungen*. Wenn es sich darum handelt, eine Salzlösung zum Krystallisiren abzudampfen, so ist man oft in Verlegenheit, zur rechten Zeit mit dem Abdampfen einzuhalten. Zur Erzielung einer schönen Krystallisation sind in der folgenden Tabelle die Grade nach Beaumé angegeben, welche die heisse Salzlösung zeigen muss.

Essigsaures Ammon	14°B.	Chlorsaures Natrium	43°B.	Oxals. Ammon	5°B.
„ Kupfer	5	„ Strontium	65	„ Eisenoxydammon	30
„ Mangan	26	Chlorammonium	12	„ Kalium	30
„ Nickel	30	Chlorbarium	35	Uebermangans. Kalium	25
„ Blei	42	Chlorcalcium	40	Phosphors. Ammon	35
„ Natron	22	Chlorcobalt	41	„ Natrium	20
„ Zink	20	Chlorkupfer	45	„ Ammonnatrium	17
Borsäure	6	Zinnchlorür	75	Pyrophosphorsaures Natrium	18
Oxalsäure	12	Chlormagnesium	35	Schwefels. Aluminium	25
Weinsäure	35	Manganchlorür	47	„ Ammon	28
Ammoniakalaun	20	Nickelchlorür	50	„ Cobalt	40
Kalialaun	20	Chlorkalium	25	„ Kupfer	30
Arsensaures Ammon	50	Chlorstrontium	34	„ Ammoniumkupferoxyd	35
„ Kalium	36	Ammoniumzinkchlorid	43	„ Eisen	31
„ Natrium	36	Ammoniumdichromat	28	„ Eisenoxydulammon	31
Salpeters. Ammon	29	Kaliumchromat	38	„ Magnesia	40
„ Barium	18	Natriumchromat	45	„ Mangan	44
„ Wismuth	70	Citronensaures Kalium	36	„ Nickel	40
„ Calcium	55	„ Natrium	36	„ Nickeloxydulammon	18
„ Cobalt	50	Cyanquecksilber	20	„ Kalium	15
„ Kupfer	55	Ferrocyankalium	38	Zweif. schwefelsaures Kalium	35
„ Magnesium	45	Äthylschwefels. Barium	43	Schwefels. Natrium	30
„ Blei	50	„ Natrium	37	„ Zink	45
„ Kalium	28	„ Calcium	36	Schwefligs. Natrium	25
„ Natrium	40	Ameisensaures Barium	32	Rhodanammonium	18
„ Strontium	40	do. Natrium im Som.	30	Rhodankalium	35
„ Zink	55	do. Natrium im Wint.	25	Weins. Ammon	25
Bariumhydrat	12	Unterschwefels. Barium	24	„ Eisen	40
Benzoës. Ammon	5	„ Natrium	24	„ Kalium (neutrales)	48
„ Calcium	2	Unt.-schwefligs. Ammon	37	„ Natronkalium	36
Borax	24	„ Calcium	41	Wolframs. Natrium	45
Bromammonium	30	„ Magnesium	40		
Bromcadmium	65	„ Natrium	40		
Bromkalium	40	Jodsaures Kalium	17		
Bromnatrium	55	Milchsaures Calcium	8		
Bromstrontium	50	Milchs. Magnesium	6		
Kohlens. Natrium	28	„ Mangan	8		
Chlorsaures Barium	40	Mannit im Sommer	8		
„ Kalium	22	Mannit im Winter	7		

(Monit. Scientif. 1880; Journ. Pharm. Chim. [5.] **3**. 259. März.)

F. D. Brown, Ueber das *Volum gemischter Flüssigkeiten*. Durch Bestimmung des spec. Gewichtes fand Vf., dass beim Mischen zweier Flüssigkeiten in den meisten Fällen eine beträchtliche Ausdehnung, in wenigen eine Zusammenziehung stattfand, während nur in einem Falle das Volum unverändert blieb. Aehnliches wurde bereits von Bussy und Buignet beobachtet. Die Messung wurde mit grosser Genauigkeit ausgeführt. Die zuerst untersuchten Flüssigkeiten waren Schwefelkohlenstoff und Benzol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenstofftetrachlorid und Benzol. Ueber die Volumveränderungen, die beim Mischen derselben eintraten, giebt der Vf. Tafeln und Curven. Die genannten Flüssigkeiten wirken anscheinend nicht aufeinander ein. Die ersten beiden Paare dehnen sich beträchtlich aus, das dritte Paar zieht sich etwas zusammen. Vf. glaubte, dass Flüssigkeiten von gleichem Siedepunkte mit einander ohne Volumveränderung gemischt werden können, doch erwies sich diese Annahme als unrichtig, als man *Dichloräthan* (Siedep. 84°), und Benzol (Siedep. 80°) mit einander mischte. Ebenso wenig bestätigte sich die andere Annahme, dass Substanzen von gleichem Molecularvolumen ohne Volumveränderung gemischt werden können, und zwar zeigte sich dies beim Mischen

von Dibromäthan (Molecularvolum gleich 88,6) und Benzol (Molecularvolum gleich 86,6), welche sich beim Mischen ausdehnen. Schliesslich kommt Vf. zu dem Schlusse, dass diese Volumveränderungen von dem chemischen Charakter der Moleküle abhängig, dagegen von den physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Dampfspannung, Molecularvolum etc. vollkommen unabhängig sind. Alle Versuche wurden bei 20° ausgeführt. Nach den Versuchen von Mendelejeff und von Dupré und Page scheint es, dass die Volumänderung bei höherer Temperatur weniger beträchtlich ist. (Chem. N. **43.** 140. 25. [17.] März, London, Chem. Soc.)

Berthelot, Ueber die *gegenseitige Verdrängung der Wasserstoffsäuren.* Die Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf Haloidsalze ist im Allgemeinen umgekehrt, wie die der Halogene selbst. So wird Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff durch Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff durch Bromwasserstoff verdrängt. Diese Reactionen, welche sich sehr leicht in einem Strome des entsprechenden Säuregases vollziehen, erklären sich durch die thermischen Verhältnisse. Denn die Bildung des Systemes HCl + AgJ entwickelt +13,3 cal mehr, als die des reciproken Systemes HJ + AgCl, ebenso die Bildung des Systemes HCl + AgBr: +7,0 cal mehr, als die des reciproken Systemes HBr + AgCl; endlich entwickelt das System HBr + AgJ: +6,3 cal mehr, als die des reciproken Systemes HJ + AgBr. Die Salze des Quecksilbers, Kupfers, Bleies etc. verhalten sich ähnlich. Für die Alkalisalze dagegen ist die thermische Ungleichheit weit geringer, ja zum Theil gleich Null: HCl + KJ übertrifft HJ + KCl um +3,2 cal; HCl + KBr übertrifft HBr + KCl um +2,9 cal; HCl + NaJ übertrifft HJ + NaCl um +1,9 cal; endlich findet für HCl + NaBr und HBr + NaCl nahezu die gleiche Wärmeentwickelung statt. In Fällen dieser Art ist es klar, dass eine geringe Differenz der spec. Wärmen oder vielleicht selbst der physikalischen Constitution der beiden Gruppen ausreicht, um das thermische Zeichen der Reaction mit der Temperatur zu ändern. Noch mehr aber kann dieses Zeichen und infolge dessen auch die Reaction selbst durch die Bildung von secundären Verbindungen, Hydraten und sauren Salzen geändert werden, Verbindungen, deren Dissociationszustand übrigens die Bildung limitirt, so dass zwischen beiden reciproken Reactionen ein Gleichgewichtszustand sich herstellen kann.

Dies wurde in der That vom Vf. beobachtet, als er nach einander jede Wasserstoffsäure auf das antagonistische Alkalisalz bei Gegenwart von Wasser einwirken liess, wobei die Producte bald durch Abdampfen, bald durch Fällung getrennt wurden. Vf. hat Versuche dieser Art bereits früher beschrieben, bis zurück zum Jahre 1873, auch hat er gezeigt, dass zwei Wasserstoffsäuren, welche zu gleichen Aequivalenten zur Wirkung gebracht werden, sich in das Metall theilen, allerdings in sehr ungleichem Verhältnisse.

In der vorliegenden Arbeit erinnert er ferner an die Bildung der Chlorhydrate der Chloride und der Bromhydrate der Bromide, welche eine wesentliche Rolle bei der Reaction der wasserfreien Körper spielt. Der Einfluss dieser secundären Verbindungen rührt daher, dass sich die Bildungswärme derselben zu der des einen Hauptproductes addirt und dadurch den Sinn der Reaction bestimmt. So wurde z. B. gezeigt, dass die Verbindung des Bromwasserstoffes mit dem Bromnatrium +10,8 cal entwickelt; es folgt daraus, dass die Zersetzung des trocknen Chlornatriums durch trocknes Bromwasserstoffgas, deren thermischer Effect für sich fast gleich Null ist, durch die Bildungswärme des vorher entstehenden Bromnatrium-Bromhydrates bestimmt werden kann. Wenn diese Verbindung absolut beständig wäre und aus gleichen Aequivalenten bestände, so würde sich das Metall zwischen den beiden Halogenen gleichmässig vertheilen; denn die beiden umgekehrten Reactionen:

$$\left.\begin{array}{l} 2HBr + 2NaCl = NaBr, HBr + HBr + NCl \\ 2HCl + 2NaBr = NaBr, HBr + HCl + NaCl \end{array}\right\} \text{würden entwickeln} \quad . \quad . \quad . \quad +10{,}8 \text{ cal},$$

aber das Bromhydrat des Bromnatriums wird in der That dissociirt, d. h. es existirt nur in Gegenwart eines beträchtlichen Ueberschusses seiner beiden Componenten. Infolge dieses Umstandes wird die Deplacirung des Chlorwasserstoffes durch den Bromwasserstoff, ebenso auch wie die umgekehrte Reaction limitirt: beide variiren mit den relativen Mengen der Componenten, mit dem Drucke und mit der Temperatur, kurz, mit den verschiedenen Umständen, welche eine Variation der Dissociation bedingen. Aber wenn der Bromwasserstoff sich ununterbrochen erneuert, indem man den deplacirten Chlorwasserstoff entfernt, so wird schliesslich eine totale Umwandlung bewirkt, und ebenso verhält es sich umgekehrt für die Chlorwasserstoffsäure. Mit einem Worte: die Theilung des Metalles zwischen den beiden Wasserstoffsäuren ist nach den thermischen Principien nicht nur möglich, sondern auch nothwendig, sei es bei Gegenwart, sei es bei Abwesenheit von Wasser. Der Verf. hat oben an die Versuche erinnert, welche beweisen, dass dies bei Gegenwart von Wasser in der That der Fall ist; er wird weiter unten andere citiren, welche dasselbe *für die wasserfreien* Körper beweisen.

Zuvor aber macht er einige Bemerkungen über die zur Messung der reciproken Verdrängung angewendeten Methoden. Die Bestimmung der beiden Halogene Chlor und Brom in einem Salzgemenge kann nicht direct ausgeführt werden, sondern nur auf indirectem Wege, nämlich: 1. durch die Aenderung des Gewichtes infolge der totalen Umwandlung des Gemenges; sei es in Chlorid (durch gasförmiges Chlor), sei es in Bromid (durch Bromwasserstoffsäure); 2. durch die Vergleichung des Gewichtes des wasserfreien Salzgemenges und der aus demselben hergestellten Silbersalze. Hieraus resultiren zwei Gleichungen des ersten Grades mit zwei Unbekannten, welche leicht zu lösen sind. Zur Controle wandelt man die Silbersalze ganz in Chlorid oder Bromid durch die eben angegebene Methode um. Diese beiden Reactionen verlaufen sehr gut bei gewöhnlicher Temperatur, allein wenn man die Salze in einem Säurestrome auf Rothgluth erhitzt, so treten verschiedene Fehlerquellen auf, welche bisher unbekannt geblieben zu sein scheinen.

Einerseits verflüchtigt sich das alkalische Salz langsam. 2,584 g Bromkalium wurden eine Viertelstunde lang in einem Platintiegel auf Dunkelrothglühhitze erhalten und verloren 0,004 g an Gewicht. Bei Erhöhung der Temperatur beobachtete man einen neuen Verlust von 0,018 g. Man kann die entweichenden Salzdämpfe leicht bemerken, wenn man das Salz in einem Platinschiffchen in einer Porcellanröhre schmilzt. Diese Verflüchtigung ist noch weit beträchtlicher in einem Strome der Wasserstoffsäure. 1,040 g KBr wurden eine Viertelstunde lang in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoff auf Dunkelrothglühhitze erhalten, wobei man leicht die Verflüchtigung eines Haloidsalzes wahrnehmen konnte, welches sich an dem kälteren Theile der Röhre absetzte, während eine andere Menge sogar durch die Ableitungsröhren hinweg geführt wurde. Es folgt hieraus, dass die Gewichtsänderung eines Haloidsalzes bei Rothglühhitze keinen sichtbaren Anhalt bietet, um die reciproke Verdrängung der Wasserstoffsäuren zu bestimmen.

Eine andere Fehlerquelle liegt in dem Angreifen des Glases durch die gasförmigen Wasserstoffsäuren *. Wird Chlorwasserstoff durch eine rothglühende Glasröhre geleitet, so bilden sich zu gleicher Zeit feuerbeständige und flüchtige Chloride, welche zum Theil durch Wasser zersetzt werden (Aluminium? Silicium?); sie concentriren sich an dem kälteren Theile der Röhre oder entweichen durch die Ableitungsröhre. Wenn das Rohr ein Schiffchen und andere Salze enthält, so absorbiren diese einen Theil der flüchtigen Chloride. Zu gleicher Zeit bildet sich eine dem angegriffenen Glase äquivalente Menge Wasser, welches auf die Reaction einwirkt. Diese Fehlerquelle ist um so wahrnehmbarer, je länger die Versuche dauern. Folgende Zahlen beweisen dies.

0,7435 g KBr wurde eine Viertelstunde lang in einem Salzsäurestrome erhitzt und verminderten sich auf 0,724 g, indem sich ein Theil des Salzes verflüchtigt hatte. Wenn der Gewichtsverlust nur durch diesen Umstand veranlasst worden wäre, so müsste die Menge des als Chlorid entführten Bromides 6,9 p. c. betragen. Das in dem Schiffchen zurückgebliebene Salz wurde in Silberchlorobromid umgewandelt und ergab 1,167 g oder 157,0 p. c. des ursprünglichen Salzes, eine Zahl, welche fast genau mit der übereinstimmt, welche man erhalten würde, wenn man das ursprüngliche Bromid in das Silbersalz umwandelte. Nachdem aber das Chlorobromid mit concentrirtem Bromwasserstoff behandelt und letzterer abgedampft wurde, um alles in Bromsilber umzuwandeln, stieg das Gewicht auf 1,184, oder auf 159,3 p. c. des ursprünglichen Salzes statt auf 157,9 p. c. Es hat also eine Fixation von Halogenen durch den Inhalt des Schiffchens stattgefunden, trotz des Verlustes, der durch Verflüchtigung von Salz eingetreten war, ein Verlust, welcher durch die auf Kosten des Glases gebildeten Chloride nicht nur compensirt, sondern in eine Zunahme umgewandelt wurde.

Vf. giebt nun die Resultate seiner Deplacirungsversuche.

Bromnatrium. — Das Salz wurde eine Viertelstunde lang einem Chlorwasserstoffstrome ausgesetzt und hierauf nach Unterbrechung des Stromes gelinde erhitzt, um die freie Säure vollständig auszutreiben. Hierbei wurden 1,004 g Salz auf 0,950 g reducirt und zwar in der Kälte. Eine darauf folgende Behandlung mit Bromwasserstoff erhöhte das Gewicht wieder auf 1,010 g (der geringe Ueberschuss von 0,006 g rührt wahrscheinlich von der Gegenwart einer Spur Chlorid in dem ursprünglichen Salze her). Nach diesen Zahlen hat also eine Zersetzung von 12,6 p. c. Bromnatrium stattgefunden. In der Rothglühhitze ging die Einwirkung in gleicher Zeit weiter: 0,9905 g NaBr wurden

---

* Chlor, Brom und Jod greifen ebenfalls das Glas bei Rothglühhitze an, unter Bildung von Haloidsalzen und Wasserdampf, ein Umstand, der als Fehlerquelle auftritt, wenn man Einwirkung eines Halogens auf ein anderes Haloidsalz studirt. Aus genauen Mes- n, die Vf. in Bezug auf diesen Gegenstand angestellt hat, schliesst er, dass weder *om durch Jod,* noch das Chlor durch Brom ausgetrieben wird, wenn man sich von *Fehlerquelle frei* macht.

unter diesen Umständen reducirt auf 0,8895 g; eine Behandlung mit HBr erhöhte das Gewicht auf 0,988 g. Nach diesen Zahlen hat eine Zersetzung von 23,6 p. c. stattgefunden. Man sieht also, dass die Einwirkung mit den Versuchsbedingungen, d. h. mit der Temperatur, mit der Dauer des Versuches etc., variirt.

Die Zersetzung des Bromnatriums durch Salzsäure erklärt sich, wie bereits gesagt, durch die constatirte Bildung eines Bromnatrium-Bromhydrates. Sie ist mit einer Wärmeentwickelung verbunden, ebenso wie die umgekehrte Reaction, woraus folgt, dass in jedem Falle eine Hülfsverbindung entsteht, denn anderenfalls könnte das thermische Zeichen nicht dasselbe bleiben. Der Dissociationszustand dieses Bromhydrates begrenzt die Reaction wenigstens, wenn die eliminirte Wasserstoffsäure nicht fortwährend entfernt wird.

Bromkalium. — 0,7855 g dieses Salzes wurden in der Kälte mit Salzsäure behandelt etc. Der Verlust betrug nun 0,004 g, was einer Zersetzung von 1,3 p. c. entspricht. — 0,7435 g, in Rothglühhitze ebenso behandelt, verloren 0,0195 g, welcher Verlust sowohl auf Substitution, als auch auf Verflüchtigung zurückzuführen ist. (s. o.) Der Rückstand, in Silbersalz verwandelt, gab 1,167 g; dieses Gewicht auf das ursprüngliche Salz bezogen, würde einer Umwandlung von 2,4 p. c. entsprechen, während, wenn man es mit dem Gewichte des festen Rückstandes vergleicht; 9 p. c. resultiren. Allein diese Zahl ist noch nicht genau, denn die 1,167 g Silbersalz, ganz in Bromid verwandelt, ergaben 1,184 g, d. h. sie entwickeln nur 6 p. c. Chlorid. Diese Differenz rührt, wie gesagt, von einer Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf das Glas her. Das wahre Resultat liegt also zwischen 6 und 9 p. c.

Hiernach ist also die partielle Substitution der Bromwasserstoffsäure durch Chlorwasserstoffsäure sicher, obgleich sie ihrem Umfange nach geringer ist, als beim Bromnatrium.

Bromsilber. — 1,0055 g wurden in der Kälte mit HCl-Gas behandelt und verloren nichts an Gewicht, d. h. es fand keine Einwirkung unter diesen Umständen statt. Dagegen wurden 1,0055 g bei Rothglühhitze durch HCl auf 0,951 g reducirt. Das letztere Salz wurde mit concentrirtem HBr behandelt etc. und ergab 1,002 g Bromsilber, woraus sich ein Verlust von 0,0035 g ergiebt; dieser ist zu vernachlässigen und wahrscheinlich auf eine unvollständige Substitution zurückzuführen. Diese Verification zeigt, dass kein Verlust durch Verflüchtigung stattgefunden hat. Das procentische Verhältniss des zersetzten Bromsilbers beträgt also 23,1 p. c., welche Menge übrigens mit den Versuchsbedingungen variiren. Die Deplacirung erklärt sich auch hier durch die Bildung eines Bromhydrats.

Als Resultat ergiebt sich, dass die Chloride im Allgemeinen durch Bromwasserstoff zersetzt werden, und dass diese Zersetzung überwiegend ist, entsprechend dem thermischen Werth der Hauptaction. Aber die Bromide können auch umgekehrt, obgleich schwieriger, durch Chlorwasserstoff zersetzt werden. Diese reciproke Reaction ist schon früher für Silbersalze bei Rothglühhitze von HAUTEFEUILLE, ferner für wässerige Lösung vom Vf. selbst und neuerlich von POTILITZIN beobachtet worden, und steht durchaus im Einklang mit den Principien der Thermochemie. Denn sie ist ein Resultat der Bildung secundärer Verbindungen, welche partiell dissociirt werden, und mit ihrer eigenen Bildungswärme an der Reaction participiren. Die Theorie dieser reciproken Reaction und ihrer Gleichgewichtszustände ist immer dieselbe, sowohl für den nassen Weg, als für den trockenen. Es handelt sich dabei immer um eine Hauptreaction, welche sich von der Theorie voraussehen lässt, und um eine ebenfalls vorauszusehende Störung, welche jene begrenzt. (C. r. **92.** 488—94. [7.*] März.)

4. Organische Chemie.

N. Menschutkin, Ueber die *Methoden der Erschliessung des chemischen Charakters organischer Substanzen.* Vf. macht auf die Wichtigkeit der Bestimmung von Reactionsgeschwindigkeiten und der Grenzwerthe der Reactionen aufmerksam. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 59—73. Febr. 1881.)

H. Hübner und **Lellmann,** Ueber einen *Dijodpropylalkohol und einen Monojodallylalkohol.* Ueber diese beiden Alkohole wurde bereits früher (**80.** 292) berichtet. Die Vff. knüpfen daran einige neue Mittheilungen. (Ber. chem. Ges. **14.** 207—9. 14. Febr. [Jan.] Göttingen.)

C. Schorlemmer, Ueber die *Einwirkung von Salzsäure auf Glykol.* Durch Erhitzen von Glykol mit überschüssiger rauchender Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 100° erhielt Vf. *Aethylendichlorid*, worin er ein Argument gegen die Ansicht von der verschiedenen Function der beiden Hydroxylgruppen erblickt. (Chem. News. **43.** 93. 25. [17.] Febr. London. Chem. Soc.)

J. A. Le Bel, *Ueber den activen Propylglykol.* Zu den Körpern der Fettreihe, für

welche die Theorie ein Rotationsvermögen anzeigt, und die bis jetzt nur in inactivem Zustand dargestellt worden sind, gehört der Propylglykol von Würtz $CH_3-HCOH-CH_2OH$, dessen centrales Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Radicalen verbunden ist; er liefert durch Oxydation gewöhnliche Milchsäure. Vf. hat nach dem Verfahren von Belohoubeck 2 g dieses Glykols dargestellt, doch musste er wiederholt mit Wasser destillirt werden, um beigemengte empyreumathische, sehr scharfe Producte zu beseitigen. Da zu erwarten war, dass der Propylglykol in ähnlicher Weise in Gährung versetzt werden könnte wie das Glycerin, so wurde mit 3procentigen Lösungen gearbeitet, welche mit Mineralsalzen und frisch gefälltem kohlensauren Kalk versetzt waren. In Glykolen, welche noch nicht mit empyreumathischen Substanzen verunreinigt waren, erhielt man nur grünliche Schimmelbildung, ähnlich dem Aspergillus. Bei einem Versuche waren diese mit rothen Flecken bedeckt, die von einer sehr kleinen, wahrscheinlich parasitischen Bacterie herrührten. Bei einem anderen Vesuche, welcher in saurer Lösung ausgeführt wurde, entwickelte sich namentlich Penicillium. Trotz vielfältig verschiedener Aussaten konnte doch keine Gährung im eigentlichen Sinne bewirkt werden, und nur zwei Species aus der Bacterienfamilie liessen sich cultiviren.

In völlig reinem Propylglykol sieht man, welches auch die Aussaat war, sich immer Bacterium termo entwickeln, doch konnte auch die Existenz von zwei Bacillus ähnlich dem Buttersäureferment constatirt werden. Die Bacterien bilden an der Oberfläche eine dicke Haut; eine Art indess schwimmt in der ganzen Masse. Indem man den Versuch in einem wohlverschlossenen Ballon ausführte und die Haut durch Schütteln fortwährend zerriss, konnte eine Vegetation erhalten werden, welche in der ganzen Masse schwamm. Dies sind die günstigsten Bedingungen für eine unvollkommene Oxydation.

Als die Vegetation mehrere Monate gedauert hatte, wurde die Flüssigkeit filtrirt und im Colonnen-Apparate rectificirt, um den nicht angegriffenen Glykol zu trennen. Das Product war bei allen Versuchen linksdrehend: — 4° 35′ bis 1° 15′ für 0,22 m. Wenn es gestattet ist, diese Beobachtungen, sowie die von Pasteur über die Weinsäure zu generalisiren, so würde man zu der Annahme kommen, dass alle Pflanzen ein optisch Isomeres mehr consumiren. Als accessorische Producte konnten nur Propionsäure und Milchsäure gefunden werden; jenē wurde durch Destillation der Rückstände mit einem geringen Ueberschusse von verdünnter Schwefelsäure isolirt, mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zweimal mit Silbernitrat gefällt. Beide Niederschläge ergaben die Zusammensetzung des propionsauren Silbers. Die von den flüchtigen Fettsäuren befreite wässerige Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung eingedampft, der Rückstand mit kohlensaurem Zink versetzt und zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle hatten das charakteristische Aussehen des gewöhnlichen milchsauren Zinks; ihr Wassergehalt betrug 17,5 (ber. 18,3). Aus der Mutterlauge setzten sich noch Krystalle ab, welche denen des Paralactats ähnelten, doch wegen Mangel an Substanz nicht genauer untersucht werden konnten.

Aus dem activen Propylglokol wurde ein interessantes Derivat, nämlich das *Propylenoxyd* mit geschlossener Kette $CH_3-CH-CH_2$ (mit $\diagdown O \diagup$) dargestellt, dessen Dissymetrie ebenfalls von dem centralen Kohlenstoff herrührt. Es siedet bei 35°, ist also der flüchtigste der bekannten activen Körper; er dreht um + 1° 10′ für 0,22 m. Es scheint also, dass die doppelte Bindung des Sauerstoff sdie Existenz des Rotationsvermögens nicht beeinträchtigt. (C. r. **92.** 532—34. [7.*] März.)

M. Kaschirski, Ueber die *Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf die Bromanhydride der α-Monobromsäuren der gesättigten Reihe.* Der allgemein angenommenen Ansicht über den Process der gegenseitigen Einwirkung zinkorganischer Verbindungen und Säurehaloidanhydride zufolge, die zunächst nach der nachstehenden Gleichung verläuft:

$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ | \\ COBr \end{matrix} + 2Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ C(CH_3)_2.(OZnCH_3) \end{matrix} + Zn(CH_3)Br$$

müssen als Producte dieser ersten Reactionsphase Verbindungen entstehen, deren allgemeiner Charakter für alle möglichen α-monohaloidsubstituirten gesättigten Säuren in den folgenden drei Formeln Ausdruck findet:

$$\begin{matrix} CH_2.Br \\ | \\ (CH_3)_2\,C(OZnCH_3) \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R.C.HBr \\ | \\ (CH_3)_2C(OZnCH_3) \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R_2C.Br \\ | \\ (CH_3)_2C(OZnCH_3) \end{matrix}$$

d. h. Zinkmonomethylderivate von Bromhydringlykolen.

Die zweite Reactionsphase besteht dann in der Einwirkung von Zinkmethyl auf obige *Producte.* Vf. vermuthete einen solchen Verlauf derselben, wobei das zinkorganische

Radical nicht direct eine Doppelzersetzung mit dem Haloidglykol eingeht, sondern das letztere sich zunächst unter Bildung von Glykoloxanhydrid zersetzt, so dass sich die weitere Einwirkung des zinkorganischen Radicals auf das Oxanhydrid erstreckt. Was die Natur des Oxanhydrides anbelangt, liess sich mit ziemlicher Sicherheit erwarten, dass es ein Aldehyd oder Keton sein werde. Die Fähigkeit der Aldehyde, mit zinkorganischen Verbindungen secundäre Alkohole zu liefern, ist bekannt, rücksichtlich der Ketone ist die Fähigkeit, unter gleichen Verhältnissen tertiäre Alkohole zu bilden, wenn auch problematisch, doch durchaus nicht unwahrscheinlich. In Uebereinstimmung damit lässt sich der Process der Gegenwirkung zwischen $Zn(CH_3)_2$ und Aethylenglykoljodhydrin, wie auch der analoge Process zwischen $Zn(CH_3)_2$ und gebromtem Aethylbromür folgendermassen ausdrücken:

$$\begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2(OH) \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2(OZnCH_3) \end{array} + CH_4$$

$$\begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2(OZnCH_3) \end{array} - Zn <\begin{array}{l} CH_3 \\ J \end{array} = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHO \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}> CH.(OZnCH_3),$$

und analog:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ COBr \end{array} + 2Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{c} CH_2Br \\ | \\ (CH_3)_2C(OZnCH_3) \end{array} + ZnCH_3Br$$

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ C(CH_3)_2(OZnCH_3) \end{array} - Zn <\begin{array}{l} Br \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH(CH_3)_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH(CH_3)_2 \end{array} + Zn(CH_3)_2 = \begin{array}{r} CH_3 \\ (CH_3)_2CH \end{array}> CH.OH.$$

Die entwickelten Reactionen zu studiren, ging Vf. von den Bromanhydriden der:

α-Brompropionsäure, $CH_3.CHBr.COBr$,
α-Brombuttersäure, $C_2H_5.CHBr.COBr$ und
α-Bromisobuttersäure, $(CH_3)_2.CBr.COBr$

aus. —

I. *Reaction des gebromten α-Bromisopropionyls mit Zinkmethyl. Dimethylisopropylcarbinol.* Die Gewinnung eines *reinen* gebromten α-Brompropionyls aus Aethylidenmilchsäure gelang auf keinerlei Weise, und wurde deshalb Propionsäure dazu verwendet. Diese wurde mittels Br und rothem P in das entsprechende Bromanhydrid (S.P. zwischen 104 bis 106°) umgewandelt, das letztere mittels trockenem Br in zugeschmolzenen Röhren bromirt. Das so erhaltene Bromanhydrid der α-Brompropionsäure $CH_3.CHBr.COBr$ siedet zwischen 154—155°, zersetzt sich mit Wasser in der Kälte äusserst langsam, rasch beim Erwärmen. Die dabei entstehende Brompropionsäure siedet bei 202°, ihre Oxysäure (mittels Barythydrat erhalten) stimmt vollkommen mit Gährungsmilchsäure überein. Das gebromte α-Brompropionyl wurde mit Zinkmethyl im Verhältnisse von 1 : 3 in Gegenwirkung gebracht. Das etwas dickliche Product schied alsbald farblose Krystalle ab. Nach erfolgter Zersetzung mit Schnee und Wasser und Auflösung des ausgeschiedenen Zinkhydrates in H_2SO_4 wurde das ölartige Product mit Wasser abdestillirt, mit K_2CO_3 abgeschieden und mit calc. Potasche getrocknet. Bei der Fractionirung wurden drei Hauptpartien erhalten: eine unter 100° siedende, aus Kohlenwasserstoff bestehend, der augenscheinlich beim Destilliren über $ZnSO_4$ (resp. freier H_2SO_4) entstand. Ketone waren nur spurenweise nachweisbar. Die höhere Fraction 150—230° bestand aus einem leichten Oel von etwas fruchtartigem Geruch unter 200° siedend (condensirtes Methylisopropylketon) und einem nicht näher untersuchten bromhaltigen schweren Oele, über 200° siedend. Das Hauptproduct bildete jedoch die mittlere Fraction 110—125°, den Hexylalkohol enthaltend, der nach gehöriger Reinigung eine farblose, ölige Flüssigkeit darstellt, von starkem Camphergeruche, dem Siedep.: 118—119° bei 751 mm, bei —26° krystallinisch erstarrt, spec. Gew. 0,837 bei 0°, 0,221°Sei +· 2b

Das mittels PCl_5 erhaltene Alkoholchlorür siedet bei 110—112°, erstarrt bei —2°. Das Jodür (mittels HJ erhalten) ist eine am Lichte sich bräunende Flüssigkeit, bei 140 bis 142° unter theilweiser Zersetzung destillirend, gegen 0° erstarrend. Das dem Alkohol

entsprechende Hexylen siedet bei 72—74° (750 mm), liefert mit Br das überaus charakteristische krystallisirende Bromür $C_6H_{12}Br$, leicht löslich in Weingeist, schwerer in Aether, bei 169—170° schmelzend. Der beschriebene Alkohol stimmt somit vollkommen mit dem Dimethylisopropylcarbinol PAWLOW's überein, während nach der Analogie der gleichen Reaction des gebromten Bromacetyls bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf gebromtes α-Brompropionyl ein secundärer Alkohol: $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_3C}{CH_3}>CH.OH$ zu erwarten war. Bei der Oxydation mit CrO_3, (resp. mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) lieferte der Alkohol ausser etwas Aceton und Kohlenwasserstoff nur Essigsäure.

II. *Reaction des gebromten α-Bromisobutiryls mit Zinkmethyl. Pentamethylalkohol.* Genau wie oben wurde aus Isobuttersäure das zugehörige Bromanhydrid (Siedep.: 116 bis 118°), daraus das Bromanhydrid der α-Bromisobuttersäure $(CH_3)_2CBr.COBr$ (Siedep.: 162—164°), weiter die Bromsäure (Krystallblättchen, Schmelzp.: 48°) und die Oxysäure (Schmelzp.: 80°) dargestellt. Bei Behandlung des gebromten α-Bromisobutyryls mit Zinkmethyl wurde BUTLEROW's Pentamethylätholhydrat $2C_7H_{16}O + H_2O$ erhalten, in langen Nadeln krystallisirend, von starkem Camphergeruch, bei 83° schmelzend, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig. Das Chlorür dieses Alkohols, mittels PCl_5 erhalten, schmilzt bei 135°, das Bromür bei 150° ohne merkliche Zersetzung; das Jodür gegen 142° unter Zersetzung und starker Bräunung. Das aus dem Jodür dargestellte Heptylen ist eine gegen 80° siedende Flüssigkeit, die mit Br ein festes, leicht schmelzbares Bromür liefert. Mit dem Pentamethyläthol wurde zugleich eine ölige Substanz erhalten, aus der gewöhnlicher Pinakolin $(CH_3)_3.C.CO.CH_3$ (Siedep.: 105—107°) isolirt wurde.

III. *Reaction des gebromten α-Brombutyryls mit Zinkmethyl.* Aus gereinigter käuflicher Gährungsbuttersäure wurde deren Bromanhydrid (Siedep.: 126—127°), daraus das Bromanhydrid der α-Brombuttersäure $C_2H_5.CH.Br.COBr$ (Siedep.: 172—174°), weiter die Bromsäure (Siedep.: 214—217°) und die Oxysäure (leichtschmelzbare krystallinische Masse, an der Luft rasch zerfliessend) dargestellt. Die Behandlung des gebromten α-Brombutyryls mit Zinkmethyl lieferte ausser Kohlenwasserstoff, einem bromhaltigen Oele, dann einer öligen Substanz vom Siedep.: 197—205° als Hauptproduct: Heptylalkohol als dicke Flüssigkeit, von charakteristischem Camphergeruch, Siedep.: 138—140° (750 mm), spec. Gew. 0,8487 bei 0°, 0,8329 bei 21°. Das Chlorür dieses Alkohols siedet bei 135—138° (757 mm), erstarrt noch nicht bei —15°, spec. Gew. 0,899 bei 0°, 0,884 bei 22°. Das Jodür siedet unter starker Zersetzung bei 145—147°, spec. Gew. 1,391 bei 0°, 1,373 bei 10°. Das aus dem Jodür dargestellte Heptylen ist eine Flüssigkeit von einem von den übrigen flüchtigen Olefinen verschiedenen Geruche, dem Siedep.: 92—95° (755 mm) und dem spec. Gew. 0,7355 bei 0°, 0,7188 bei 21°.

Der Alkohol lieferte bei der Oxydation mit CrO_3 gewöhnlich Aceton, Methyläthylketon (?), bei energischerer Oxydation Essigsäure. Aus allen diesen Eigenschaften erhellt, dass der beschriebene Alkohol von den drei bis jetzt bekannten tertiären Heptylalkoholen: Dimethylbutylcarbinol (Pentamethyläthol), Dimethylisobutylcarbinol und Trimethylcarbinol verschieden ist. Er ist offenbar entweder

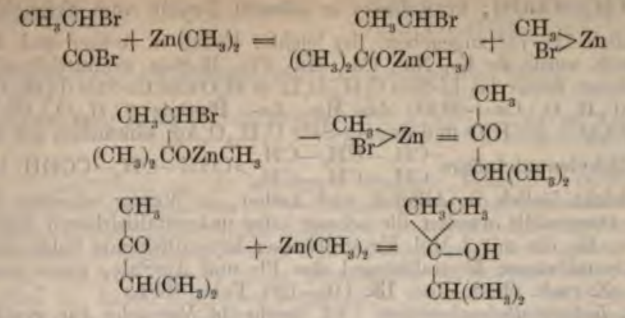
Methylacethylisopropylcarbinol oder Dimethylbutylcarbinol mit secund. Butyl:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CH - \underset{C_2H_5}{\overset{CH_3}{C}}.OH \qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>CH - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}.OH,$$

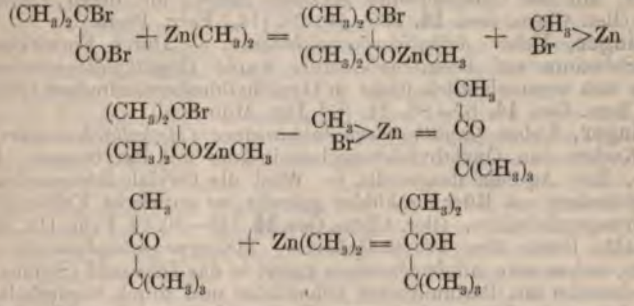
welche beide bei mässiger Oxydation Aceton und Methyläthylketon zu gleichen Theilen geben müssen, bei energischerer Oxydation aber Essigsäure. Nach dem, was uns über die Schmelzpunkte isomerer tertiärer Alkohole bekannt ist, erscheint es wahrscheinlicher, dass dem untersuchten Alkohol die erstere Structur zukomme. Gleichgültig aber, welche der beiden isomeren Formeln dem Carbinol entspricht, muss die Structur des ihm zugehörigen Heptylens in beiden Fällen die gleiche sein, nämlich: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}$, d. h. das oben beschriebene Heptylen muss ein Trimethyläthyläthylen sein.

Die von PAWLOW als Methyläthylisopropylcarbinol und als Trimethyläthyläthylen beschriebenen (**76.** 770) Substanzen (ersterer aus gleichen Theilen Zinkmethyl und Zinkäthyl mit dem Chloranhydrid der Isobuttersäure dargestellt) erklärt Vf. zufolge ihrer viel zu niedrigen Siedepunkte (124—127°, resp. 75—80°) als unrein, nämlich als mit Dimethylisopropyl (Siedep. 118°) und dem zugehörigen Kohlenwasserstoffe (Siedep. 73°) verunreinigt, deren Entstehen bei PAWLOW's Verfahren auch sehr erklärlich erscheine.

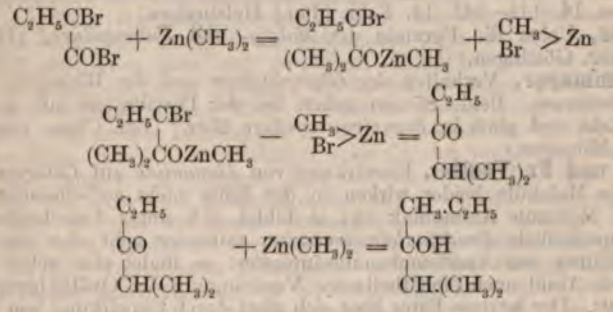
I.



II.



III.



(Z. rusk. chim. obsc. **13**. 73—97. Februar.)

J. Mauthner und W. Suida, Ueber *gebromte Propionsäuren und Akrylsäuren.* (Monatshefte f. Chem. **2**. 98—121. Febr.; C. Bl. 1881, 197.)

Alexander Seytzeff, Neue Studien über die *Calcium- und Bariumsalze der Diäthyl- und Methylpropylessigsäure.* — Auf Grund dieser Untersuchungen spricht Vf. die Meinung aus, dass die von ihm aus dem Cyanür des Diäthylcarbinols erhaltene Diäthylessigsäure mit der Hydroäthylkrotonsäure von Howe und Fittig sowie mit der Säure von Conrad identisch ist. (Journ. pr. Chem. **23**. 288—97. 10. Febr.)

Friedrich Karl, Zur Kenntniss der *Isäthionsäure.* — Dieselbe geht bei der Oxydation durch Chromsäure nach der Gleichung:

$$CH_2OH-CH_2-SO_2OH + O_2 = COOH-CH_2-SO_2OH + H_2O$$

in *Sulfoessigsäure* über. Ferner zeigt Vf., dass auch ihr Barytsalz (ähnlich wie das Ammoniumsalz, **80**. 629) beim Erhitzen auf 190—210° Diisäthionsäure giebt, wonach die ältere Angabe, dass das Salz bis auf 300° ohne Veränderung erhitzt werden kann, zu berücksichtigen ist. (Ber. Chem. Ges. **14**. 63—67. 24. Jan. [29. Dec. 1880.] München, Erlenmeyer's Lab.)

A. Schirokoff, *Zur Charakteristik der β-Diäthyl- und β-Dipropyläthylenmilchsäure.* In Ergänzung seiner früheren Mittheilung (**80**. 116) theilt Verf. über die beiden Säuren und *deren Salze in Wesenheit noch* Folgendes mit: Die β-Diäthyläthylenmilchsäure,

$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{C_2H_5}{>}COH{-}CH_2{-}COOH$, krystallisirt in dünnen Nadeln vom Schmelzp. 38—39° C. (früher irrthümlich 71—73° angegeben), ist leichter löslich in Aether und Alkohol, als in H_2O. Dargestellt wurde ihr K-, Na-, Cd-, Mn-, Co-, Bi-Salz, sämmtlich schwer oder gar nicht krystallisirbar, ferner das Li-Salz $C_7H_{13}O_3Li + H_2O$ das Ba-Salz $(C_7H_{13}O_3)_2Ba + H_2O$, das Ca-Salz: $(C_7H_{13}O_3)_2Ca + H_2O$, das Mg-, Zn-, Pb-Salz $(C_7H_{13}O_3)_2Pb + 2H_2O$, das Cu-Salz $(C_7H_{13}O_3)_2Cu + 5H_2O$ und das Ag-Salz $C_7H_{13}O_3Ag$, sämmtlich gut krystallisirend. Die β-Dipropyläthylenmilchsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2}{>}COH{-}CH_2{-}COOH$ ist eine syrupdicke Masse, leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser schwerer löslich als die Diäthylsäure. Dargestellt wurden die schwer oder unkrystallisirbaren Salze des K, Na, Li, Cu, Mn, Co, Bi; die mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirende Salze des Ba, Ca, Mg, ferner ohne Krystallwasser krystallisirend das Pb und Ag-Salz, sowie endlich das Zn- und Cd-Salz. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 116—120. Febr. 1881.)

M. Ballo, *Isobutylallylmalonsäure.* Vf. beschreibt Versuche zur synthetischen Darstellung dieser, mit der Camphersäure isomeren Säure, mit deren Vollendung er beschäftigt ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 335—39. 28. [14.] Febr. Pesth.)

C. Boettinger, Ueber *Aethylidenbernsteinsäure.* — Durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure auf *Brenztraubensäure* wurde *Oxyäthylidensuccinaminsäure* erhalten, welche sich voraussichtlich leicht in Oxyäthylidenbernsteinsäure umwandeln lassen wird. (Ber. Chem. Ges. **14.** 87—88. 24. [8.] Jan. München.)

C. Boettinger, Ueber *Oxyäthylidenbernsteinsäure (Methyltartronsäure).* Diese entsteht durch Kochen von Oxyäthylidensuccinaminsäure mit Barytwasser. Es wurde das Ammon-, Ba-, Zn-, Ag-Salz dargestellt. — Wird die Oxyäthylidensuccinaminsäure mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, so entweicht Kohlensäure unter Bildung von Gährungsmilchsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 148—50. 14. Febr. [17. Jan.] München.)

Edv. Hjelt, Ueber eine *Dioxyadipinsäure (Dioxypropylmalonsäure).* — Dieselbe wurde erhalten, indem man *Allylmalonsäure* zuerst in das Dibromid (Schmelzp. 120—121°) umwandelte dasselbe mit Bariumhydrat behandelte und durch wiederholte Fällung mit Alkohol und Lösen in Waser das saure Bariumsalz von dem Chlorbarium trennte. (Ber. Chem. Ges. **14.** 144—145. 14. Febr. [Jan.] Helsingfors.)

H. Hübner, Ueber die Formeln der *Maleïn-* und *Fumarsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 210. 14. Febr. Göttingen.)

Emil Erlenmayer, Verhalten der *Glycerinsäure und der Weinsäure gegen wasserentziehende Substanzen.* Beide Säuren gehen bei der Destillation mit saurem schwefelsaurem Kali leicht und glatt in *Brenztraubensäure* über. (Ber. Chem. Ges. **14.** 320—23. 28. [12.] Febr. München.)

Ad. Claus und Fr. Voeller, Einwirkung von *Ammoniak* auf *Chlormaleïnsäureäthylester.* — Gleiche Moleküle beider wirken in der Kälte nicht auf einander ein. Wendet man aber zwei Moleküle Ammoniak an, so bildet sich unter Ausscheidung von Chlorammonium hauptsächlich *Amidomaleïnsäureester;* mitunter geht aber die Reaction noch weiter unter Bildung von Amidomaleaminsäureester: es findet also neben der Ersetzung des Chlors durch Amid auch eine theilweise Verdrängung der Oxäthylgruppe durch eine Amidgruppe statt. Der letztere Ester lässt sich glatt durch Einwirkung von drei Molekülen Ammoniak erzielen; wendet man vier Moleküle an, so entsteht das vollständig amidirte Derivat: Amidomaleïnsäurediamid. (Ber. Chem. Ges. **14.** 150—53. 14. Febr. [22. Jan.] Freiburg.)

F. Urech, Untersuchung der *Reactionsmasse aus Brom und Bernsteinsäureäthylester.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 340—345. 28. [16.] Febr. Stuttgart.)

Johannes Wislicenus, Ueber den Verlauf der *Spaltung mehrwerthiger Acetosäureester durch Alkalien.* — Vor einigen Jahren (**78.** 195) hat der Vf. Mittheilung über den quantitativen Verlauf der Spaltung des Acetessigesters und seiner Alkylsubstitutionsproducte durch basische Lösungen von verschiedener Concentration gemacht. Es zeigte sich, dass von den beiden gleichzeitig ablaufenden Zersetzungen in 1. Kohlensäure und Keton und 2. Essigsäure und eine zweite einbasische Säure, die erstere einen relativ grösseren Betrag bei Anwendung verdünnterer Alkalilösung annimmt, während die zweite um so ausgiebiger ist, je concentrirter und in je grösserem Ueberschusse das Zersetzungsmittel angewendet wird.

Seither wurden gelegentlich einige Ester mehrbasischer, namentlich zweibasischer Acetosäuren der gleichen Prüfung unterworfen: auch diese zerfallen bei der Verseifung gleichzeitig auf zweierlei Weise. Es entsteht nämlich einmal neben Kohlensäure das *Salz einer Ketonsäure* nach dem allgemeinen Ausdrucke:

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ COOC_2H_5 \end{matrix} > CX.C_xH_{2x}.COOC_2H_5 + 3\,HOK = \frac{CH_3.CO.CHX.C_xH_{2x}.COOK + HO.C_2H_5}{CO(OK)_2 + HO.C_2H_5}$$

Gleichzeitig aber auch Essigsäure und eine zweibasische Säure:

$$\begin{matrix} CH_3.CO \\ COOC_2H_5 \end{matrix} > CX.C_xH_{2x}.COOC_2H_5 + 3\,HOK = \frac{CH_3.COOK}{COOK.CXH.C_xH_{2x}.COOK + 2\,HO.C_2H_5.}$$

Bei der Untersuchung wurde ein ganz anologes Verfahren benutzt wie bei der früheren, indem hierzu die folgenden Verbindungen dienten: Acetsuccinsäureester, α-Methylacetsuccinsäureester, β-Methylacetsuccinsäureester, α-Aethylacetsuccinsäureester, β-Aethylacetsuccinsäureester, Acetglutarsäureester und α-Methylacetglutarsäureester. Die Resultate, über welche im einzelnen bereits früher (namentlich in LIEBIG's Annalen 188 und 192) berichtet worden ist, haben Folgendes festgestellt: 1. Auch bei der Zersetzung der Ester mehrwerthiger Acetosäuren durch Alkali wird der Betrag der Kohlensäurespaltung bei Anwendung verdünnterer Alkalilösungen grösser, während derjenige der Spaltung in Essigsäure und zweibasische Säure umgekehrt bei Anwendung concentrirteren Alkalis wächst. 2. Die relativen Beträge beider Spaltungen sind an isomeren Estern nicht gleich. Die den Dialkylacetessigestern entsprechenden α-Alkylacetoester zweibasischer Säuren liefern unter gleichen Umsänden beträchtlich weniger Kohlensäure und Ketonsäure, dagegen viel mehr Essigsäure und zweibasische Säure als die β-Acetoester. Vf. fügt noch hinzu, dass der obigen α-alkyl-substituirten Estern entsprechende Acettricarballylsäureester bei alkalischer Spaltung so gut wie gar kein kohlensaures Salz, sondern neben Essigsäure fast nur Tricarballylsäure giebt. (LIEB. Ann. **206**. 308—313. 9. Febr. [12. Dec.])

Hanriot, *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Aldehyd.* LIEBEN hat hierbei eine Verbindung erhalten, welche er *Aethylidenoxychlorid* nennt und mit der Formel $C_4H_8OCl_2$ bezeichnet. GEUTHER und CARTMELL, welche das rohe Product der Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd analysirten, beobachteten die Bildung eines intermediären Körpers $C_6H_{12}Cl_2O_2$, welcher eine Verbindung des Aldehyds mit Aethylidenoxychlorid ist. Vf. hat die Untersuchung der Reaction wieder aufgenommen.

Reiner, sorgfältig abgekühlter Aldehyd wurde mit einem Strome trockenen Chlorwasserstoffgases behandelt; unter diesen Umständen kann der Aldehyd die Hälfte seines Gewichtes HCl absorbiren, ohne sich zu trüben. Destillirt man in diesem Momente die Flüssigkeit, so erhält man eine Sustanz, welche bei 25° unter einem Druck von 0,04 m übergeht und der Formel C_2H_4O,HCl_2 entspricht. Dieser Körper ist sehr unbeständig. Er giebt Wasser mit grosser Leichtigkeit ab und geht dann in den von LIEBEN beschriebenen Körper über. Diese Deshydratation vollzieht sich unter dem Einflusse der Wärme oder eines Ueberschusses von Salzsäure, oder langsamer auch freiwillig. Leitet man einen raschen Strom Chlorwasserstoff in Aldehyd, der auf 0° abgekühlt ist, so scheidet sich unmittelbar Wasser ab, und die oberste Schicht im Vacuum destillirt, geht bei 58—60° (0,04 mm) über, dies ist der Körper von LIEBEN. Die höher siedenden Producte enthalten eine bei 100° übergehende Flüssigkeit, welche der Formel $C_8H_{12}OCl_2$ entspricht, und sich mit Wasser unter Bildung von Krotonaldehyd zersetzt. Diese Reaction und die procentische Zusammensetzung charakterisiren den Körper als dem Aethylenoxychlorid analog. Seiner Bildungsart zufolge erscheint das Aethylidenoxychlorid als ein symmetrischer Chloräther. In der That entsteht es durch Deshydratation der Verbindung $CH_3—CH{<}\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ und muss die Constitution $CH_3—CHCl—O—CHCl—CH_3$ haben. Durch kaltes Wasser wird er nur langsam, durch siedendes rasch in Chlorwasserstoffsäure und Aldehyd zersetzt. Mit Alkohol verbindet er sich unmittelbar und giebt das *Aethylidenacetochlorhydrin* von WÜRTZ und FRAPPOLI. Leitet man einen Strom Ammoniakgas durch die ätherische Lösung des Dichloräthers, so scheiden sich lange Nadeln ab, welche bald die ganze Masse der Lösung durchsetzen und die Zusammensetzung: $CH_3—CH(NH_2)—O—CH(NH_2)—CH_3—2\,HCl$ haben. Diese Nadeln verwittern in trockener Luft rasch und verlieren einen Theil ihrer Salzsäure, ihre wässerige Lösung bräunt sich rasch unter Zersetzung. Auf Platinblech erhitzt verbreiten sie den Geruch der Pyridinverbindungen. (C. r. **92**. 302—3. [7.*] Febr.)

Richard Friedrich, Ueber *Dichloraldehydhydrat.* — Unter den Nebenproducten bei der Einwirkung von Chlor auf Paraldehyd (**76**. 165) fand sich eine zwischen 98 und 100° siedende Fraction, welche nach monatelangem Stehen zahlreiche gut ausgebildete Krystalle von monoklinem Habitus und dem Schmelzp. 43° abschied. Die anfängliche Vermuthung, dass das Product Chloralhydrat sei, hat sich nicht bestätigt, vielmehr wurde der Körper als das Hydrat des Dichloraldehyd $C_2Cl_2O_2H_4$ erkannt, was sich auch durch Ueberführung *desselben in Dichloressigsäure* (durch Oxydation mit Salpetersäure) und in Dichloraldehyd

(durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure), Schmelzp. 208°, ergab. Letzterer war nicht identisch mit dem Polymeren, welches JACOBSEN (1875) in hexagonalen Pyramiden vom Schmelzp. 129—130° und mit dem Product KREY's (1876), welcher denselben als dickflüssigen Körper erhielt, der im zugeschmolzenen Rohre weiss und krystallinisch, durch Erhitzen aber regenerirt wurde. VOGT und WÜRTZ (**72**. 250) haben schon durch die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd, welcher mit Eiswasser und concentrirter Salzsäure bei — 10° gemischt war, ein nicht zu trennendes Gemenge von Di- und Trichloraldehydhydrat erhalten, das fast völlig unterhalb 105° siedete. Ebenso schliesst PINNER (**71**. 356) aus seinen Analysen des erhaltenen Chloralhydrats auf die Gegenwart von Dichloraldehydhydrat. Dem Vf. gelang es ebenfalls nicht, nachdem die Krystalle aus der Fraction 98—100° entfernt waren, aus dieser und den niedriger siedenden Antheilen durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure noch Dichloraldehyd zu erhalten; dagegen liess sich ziemlich viel Chloral vom Siedep. 94,5—95° isoliren. Die gereinigten Krystalle des Dichloraldehydhydrats lösen sich leicht in Wasser; die wässrige Lösung trocknet über Schwefelsäure zu einer klebrigen Masse ein. Ebenso leicht löslich sind sie in Aether, der beim Verdunsten undeutlich krystallinische Massen zurücklässt. Sie lösen sich auch in Schwefelkohlenstoff; aber nur aus Benzol konnten sie schön krystallisirt wieder erhalten werden. Es sind anscheinend monokline Krystalle: Säule mit schiefer Endfläche; meist zu Zwillingen vereinigt; gemeinsam scheint die eine Prismenfläche. Beide Enden der Krystalle zeigten ausspringende Winkel. (LIEB. Ann. **206**. 251—54. 15. Jan. Würzburg.)

E. Grimaux und P. Adam, Ueber *Derivate des Akroleïns.* — Durch Behandlung von Akroleïn mit Chlorwasserstoffgas erhielten GEUTHER und CARTMELL (**60**. 102) ein Additionsproduct, das salzsaure Akroleïn, welches, da es sich in β-Chlorpropionsäure verwandelt, als β-Chlorpropionaldehyd oder vielmehr als ein Polymeres desselben angesehen werden kann. GEUTHER und CARTMELL haben in der That gezeigt, dass dieser Körper unter Abscheidung von Chlorwasserstoff ein festes Polymeres des Akroleïns, das *Metakroleïn* liefert. Man erhält den β-Chlorpropionaldehyd leicht, wenn man trocknes Akroleïn in einem von einer Kältemischung umgebenen Gefässe mit Salzsäuregas sättigt. Nach 12 Stunden ist das Ganze zu einer Krystallmasse erstarrt, welche von einer öligen Flüssigkeit durchdrungen ist. Der flüssige Antheil, durch Filtration getrennt, wurde im Vacuum destillirt, bei 10 mm ging zwischen 40 und 50° eine farblose Flüssigkeit über, welche die Kupferlösung energisch reducirt: der noch nicht polymerisirte Chlorpropionaldehyd C_3H_5ClO. Mit Salzsäuregas gesättigt, polymerisirt er sich nach Verlauf von wenigen Tagen. Wenn man ihn destillirt, so erhält man ein Gemenge des Aldehyds und seines Polymeren, und der Siedep. steigt rasch auf 170°, bei welcher Temperatur letzterer destillirt und in der Vorlage unmittelbar darnach krystallisirt. Den festen Theil des Gemenges reinigt man durch Abpressen oder Destillation im Vacuum, durch Auflösen in seinem neunfachen Gewichte Alkohol bei 30° und Verdunsten des letzteren.

Der Chlorpropionparaldehyd bildet schöne durchsichtige Nadeln, welche Aehnlichkeit mit den Krystallen des Natriumsulfats haben; er schmilzt bei 33,5° und destillirt zwischen 170—175° bei 12—15 mm Druck. Bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt, giebt er nur Spuren von Chlorwasserstoff und Akroleïn, aber zwischen 130° und 170° destillirt unter Depolymerisation eine farblose, stark reducirende Flüssigkeit, welche bei wiederholter Destillation zwischen 125° und 130° übergeht und Chlorpropionaldehyd C_3H_5ClO, welcher sich von neuem in kurzer Zeit polymerisirt, infolge der Gegenwart einer kleinen Menge von Salzsäure. Der Paraldehyd reagirt nicht auf Kupferlösung und durch dieses Verhalten lassen sich die Aldehyde von ihren Condensationsproducten unterscheiden. In der That besitzen weder der gewöhnliche Paraldehyd, noch Isobutylaldehyd noch das Akroleïn ein Reductionsvermögen. Der Chlorpropionparaldehyd, welcher der Dampfdichte des Metakroleïns entsprechend (s. u.) die Formel: $C_9H_{15}Cl_3O_3 = 3(C_3H_5ClO)$ haben muss, ist ein sehr beständiger Körper; eine Ersetzung des Chlors durch die Gruppe OH gelang nicht; er wird weder durch Wasser, durch Baryt bei 100°, durch Silberacetat noch durch Bleiacetat bei 120° angegriffen; bei 110° wird durch Wasser und durch Baryt Salzsäure abgeschieden. Der grösste Theil der organischen Substanz aber wird in ein dem Disakryl analoges Harz umgewandelt; Natriumäthylat reagirt ziemlich leicht und giebt eine ölige Flüssigkeit, welche noch nicht untersucht werden konnte.

Metakroleïn. Die Vff. haben dasselbe nach den Angaben von GEUTHER und CARTMELL, durch Destillation des Chlorpropionaldehyds mit seinem gleichen Gewichte gepulverten Kali dargestellt. Die Ausbeute ist gering und beträgt 12—15 p. c. Das Metakroleïn krystallisirt in schönen weissen, durchsichtigen Nadeln, wenn es sich aus seiner alkoholischen Lösung durch langsame Verdunstung des Alkohols abschied; es schmilzt bei 45—46°. Seine Dampfdichte wurde gleich 5,8 gefunden, was der Formel $C_9H_{12}O_3$ (ber. 5,8) entspricht; hieraus geht hervor, dass es durch Condensation von 3 Mol. Akroleïn

entsteht; bei 160° beginnt es sich zu zersetzen. Geuther und Cartmell haben gezeigt, dass es bei 170° bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung und Bildung von Akroleïn destillirt. In Chloroform gelöst, fixirt es direct Brom. Durch Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur scheidet es einen festen Körper ab, welchen man aus einer kleinen Menge siedendem Chloroform umkrystallisiren kann. Dieses Brommetakroleïn bildet kleine, perlmutterglänzende Nadeln, und ist identisch mit dem von Henry und von Linnemann beschriebenen Polymerisationsproducte des Akroleïnbromids, dessen Untersuchung die Vff. begonnen haben. Nach der Dampfdichte des Metakroleïns muss dieses Bromid ebenso wie Chlorpropionparaldehyd durch Condensation von 3 Mol. des Bromids $C_3H_4Br_2O$ entstanden sein. (C. r. **92.** 300—2. [7.*] Febr.)

R. T. Plimpton, Ueber ein *actives Amylamin.* Roher Gährungsamylalkohol, welcher ein Rotationsvermögen von —1°30′ für eine Länge von 0,10 m besass, wurde rectificirt und dadurch das Rotationsvermögen auf 2°10′ für die gleiche Länge verändert. Die Aetherification geschah nach dem Verfahren von Le Bel und durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure. Die Operation wurde unterbrochen, als von 3200 g angewendeter Substanz nur noch 760 g übrig waren. Der so erhaltene Alkohol siedete bei 127—131° und drehte für eine Länge von 0,10 m um 4°. Der Amylamin wurde sowohl aus dem Alkohol nach dem Verfahren von Würtz, als auch durch Erhitzen des activen Bromides mit alkoholischem Ammoniak auf 100° dargestellt. Das Bromid drehte bei einer Länge von 0,10 m um 3°. Das nach dem ersten Verfahren erhaltene Amylamin war etwas mehr activ als das andere, es drehte um 3°30′, letzteres um 3°5′ nach links. Es ist möglich, dass die Ursache dieser Differenz in der zur Destillation des Gemenges von Amylsulfat und Cyankalium nothwendigen Temperaturerhöhung liegt. Bei 0° beträgt das spec. Gew. des activen Amylamins 0,7725 (das des inactiven 0,7678 bei 0°). Es bildet ein sehr zerfliessliches Chlorhydrat, dessen wässerige Lösung nach rechts dreht. Das Chloroplatinat setzt sich aus seiner siedenden wässerigen Lösung in schönen glänzenden Krystallblättchen ab, welche sich von denen des inactiven Amylamins äusserlich nicht unterscheiden lassen, aber in ihren Löslichkeitsverhältnissen Differenzen zeigen: das Salz des activen löst sich im Verhältnisse 2,4 : 100, das des inactiven wie 1,7 : 100 bei 14°. In Alkohol sind beide Salze fast gleich löslich. Das Chloraurat bildet sehr gut ausgebildete Krystalle, die denen des inactiven Salzes sehr ähnlich sind. Es löst sich leicht in absolutem oder verdünntem Alkohol. (C. r. **92.** 531—32. [7.*] März. Paris, Würtz' Labor.)

O. Wallach und **Jwan Kamenski,** Ueber *amidinartige Basen* aus zweibasischen Säuren. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf camphersaures Aethylamin wurde eine nach der Gleichung: $C_{14}H_{30}N_2O_4 = 3H_2O + C_{14}H_{24}N_2O$ entstehende Base erhalten, für welche die Vff. die Structurformel: $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C = NC_2H_5 \\ \quad > NC_2H_5 \\ CO \end{array}\right. + 2HCl$ ableiten. Sie bezeichnen sie mit dem Namen Campher-(äthyl)imid-(äthyl)imidin. Es wurden weiter folgende Substanzen dargestellt und der Einwirkung des Phosphorpentachlorids unterworfen: Diäthylmalonamid, $CH_2(CONHC_2H_5)_2$; Dimethylsuccinamid, $C_2H_4(CONHCH_3)_2$; Diäthylfumaramid, $C_2H_2(CONHC_2H_5)_2$; pimelinsaures Aethylamin $C_5H_{10}(COOH.NH_2C_2H_5)_2$; äpfelsaures Aethylamin; phtalsaures Methylamin und Propylamin; Aethylphtalimid, $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}\!>\!NC_2H_5$; Allylphtalimid, $C_6H_4{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}\!>\!NC_3H_5$. (Ber. chem. Ges. **14.** 162—171. 14. Febr. [27. Jan.] Bonn.)

Untersuchung des Bieres auf fremde Bitterstoffe,

von

Dragendorff.

Einen neuerdings zusammengestellten methodischen Gang der Bieruntersuchung, nach welchem jetzt die Prüfungen im pharmaceutischen Institute zu Dorpat ausgeführt werden und wie er in kurzer Zeit in einem neu erscheinenden Werke über Nachweis von Verfälschungen in Lebensmitteln etc. zur Mittheilung gelangen wird, hat Dragendorff der pharmaceutischen Zeitschrift für Russland zur Disposition gestellt. Der früher von demselben Vf. angegebene Weg ist nach mancher Richtung *wesentlich geändert worden*, und es ist namentlich die in Gemeinschaft mit

Meyke ausgeführte Arbeit, welche in vielen Beziehungen neue Gesichtspunkte für die Analyse herbeiführte, vielfach berücksichtigt.

Im Anschlusse an seine Untersuchungsmethode auf Alkaloide, glykosidische Gifte etc. hat Dragendorff empfohlen (Ermittel. v. Giften. 2. Aufl. St. Petersb. 1876) auf dem Wege der Ausschüttelungen mit verschiedenen Flüssigkeiten, wie Petroläther, Benzin, Chloroform, Amylalkohol den Nachweis fremder Bitterstoffe im Biere zu führen. Nachdem dargethan worden, dass eine ganze Anzahl von Hopfensurrogaten, wie Quassia, Ledum palustre, Absinth, Bitterklee etc. Bestandtheile in das Bier bringen, welche durch eine der erwähnten Flüssigkeiten aufgenommen werden können, galt es, einen Weg zu finden, um zunächst die für den Nachweis dieser Bestandtheile schädlichen normalen Biergemengtheile zu beseitigen.

Auf Grundlage der von Dragendorff in Gemeinschaft mit Kubicki, Jundzill, Meyke ausgeführten Versuche* konnte folgende Methode als für den Augenblick zweckmässigste aufgestellt werden.

Circa 2 l des zu prüfenden Bieres werden so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis die grössere Menge der Kohlensäure und ca. $^1/_2$ des Wassers verflüchtigt worden. Die noch heisse Flüssigkeit wird sodann zur Fällung der aus dem Hopfen stammenden Bitterstoffe mit möglichst basischem Bleiessig so lange versetzt, als dieser einen Niederschlag liefert.

Je reicher an Bleioxyd der Bleiessig ist, um so vollständiger werden die Hopfenbestandtheile entfernt; will man sich nicht zu diesem Zwecke durch Digestion des gewöhnlichen Bleiessigs mit überschüssigem Oxyd eine möglichst basische Acetatlösung herstellen, so kann man auch die Fällung mit gewöhnlichem Bleiessig unter Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit bewerkstelligen. Der Bleiniederschlag wird so schnell als möglich abfiltrirt und dabei vor Einwirkung der Luftkohlensäure, welche ihn wiederum zersetzt, geschützt. Ein Auswaschen des Niederschlages ist nicht rathsam.

Aus der filtrirten Flüssigkeit ist durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure der Ueberschuss des zugesetzten Bleies zu fällen; ein schnelles Sedimentiren des Bleisulfates erreicht man, wenn man der Flüssigkeit vor Zusatz der Schwefelsäure ca. 40 Tropfen einer wässerigen Gelatinelösung (1 : 20) zumischt. Die wiederum filtrirte Flüssigkeit darf, wenn das Bier unverfälscht war, nun nicht mehr bitter schmecken, falls man einige Tropfen derselben auf die Zunge bringt. Man versetzt die Flüssigkeit nun mit so viel Ammoniakliquor, dass alle Schwefelsäure und ein Theil der Essigsäure neutralisirt werden (Methylviolet darf durch einige Tropfen der ersteren nicht blau gefärbt werden). Darauf wird im Wasserbade auf 250—300 ccm verdunstet.

Dieser Rückstand wird, um Dextrin etc. zu fällen, mit 4 Raumthln. absoluten Alkohols gemengt, die Mischung gut durchgeschüttelt, auf 24 Stunden in den Keller gestellt und schliesslich wieder filtrirt. Nachdem dann aus dem Filtrate der grössere Theil des Alkoholes wieder abdestillirt worden, wird der sauer reagirende wässerige Rückstand der Destillation successive mit Petroläther, Benzin, Chloroform ausgeschüttelt, später auch die Ausschüttelung mit den drei Flüssigkeiten in der

---

* Vergl. Kubicki, Beiträge zur Ermittelung fremder Bitterstoffe im Biere. Diss. Dorpat 1873. Jundzill, Ueber Ermittel. einiger Bitterstoffe im Biere. Diss. Dorpat 1873. Dragendorff, Ueber Nachweis fremder Bitterstoffe im Biere. Arch. Pharm. 1874. Aprilheft. Derselbe, *Die Herbstzeitlose im Biere.* Frankfurt, Adelmann 1877. Meyke, Beitr. zur Ermittel. einiger *Hopfen-Surrogate im Biere.*

angegebenen Reihenfolge wiederholt, nachdem der wässerigen Flüssigkeit durch Zusatz von Ammoniak eine deutlich alkalische Reaction gegeben worden.

Reines Bier, aus Malz und Hopfen bereitet, zeigt bei Bearbeitung nach dieser Methode folgendes Verhalten:

Saure Ausschüttelungen. — *Petroläther** nimmt nur geringe Mengen fester und flüssiger Bestandtheile des Bieres auf, unter den letzteren den in jedem Biere vorhandenen Fusel. Der feste Antheil des aus der Petrolätherausschüttelung erhaltenen Verdunstungsrückstandes schmeckt kaum bitterlich, wird durch concentrirte Schwefelsäure **, durch Schwefelsäure und Zucker, desgl. durch Salpetersäure nur gelblich, durch conc. Salzsäure fast farblos gelöst.

*Benzin**** entzieht nur sehr geringe Quantitäten einer harzigen Substanz, welche gegen die bezeichneten Säuren sich ähnlich der durch Petroläther isolirten verhält und welche in verdünnter Schwefelsäure (1:50) gelöst, mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien Jod- und Bromlösung, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumcadmiumjodid, Gold-, Platin-, Eisen- und Quecksilberchlorid, Pikrin- und Gerbsäure, Kaliumdichromat — keine Niederschläge liefert, auch Goldchlorid beim Erwärmen nicht reducirt. Mit Phosphormolybdäns. giebt sie erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. Auch diese Substanz schmeckt nur schwach bitterlich.

Chloroform verhält sich ähnlich wie Benzin.

Ammoniakalische Ausschüttelungen†. — *Petroläther* nimmt so gut wie nichts auf.

Benzin entzieht nur Spuren einer Substanz, welche mitunter aus Aetherlösung krystallisirt, aber keine charakteristischen Farbenreactionen, ebenso wenig physiologische Reactionen, ähnlich denen des Strychnins, Atropins, Hyoscyamins etc. giebt. —

Sollte das betreffende Bier vor der Untersuchung sauer geworden sein, so würde es bei den Ausschüttelungen ein ähnliches Verhalten zeigen, es würde aber namentlich durch Benzin und Chloroform der gehörig vorbereiteten sauren Flüssigkeit eine geringe Menge einer Substanz entzogen werden, welche beim Erwärmen Goldchlorid deutlich, meistens auch Silbernitrat reducirt.

Bierwürze verhält sich dem gegohrenen Biere gleich.

Nach der beschriebenen Methode lässt sich der Zusatz folgender Hopfensurrogate zum Biere nachweisen:

1. *Wermuthkraut.* In der Petrolätherausschüttelung der sauren Flüssigkeit findet sich ätherisches Oel, welches an seinem Geruche erkannt werden kann, und ein Theil des Bitterstoffes. Der Verdunstungsrückstand der Ausschüttelung wird von conc. Schwefelsäure braun gelöst, worauf später violette Färbung der in der feuchten Zimmerluft stehenden Solution eintritt. Mit Schwefelsäure und etwas Zucker versetzt, giebt er allmälig rothviolette Lösung. Wird ein Theil des Verdunstungsrückstandes in wenig Wasser gelöst, so reducirt die filtrirte Lösung ammoniakalische Silberlösung, während sie mit Goldchlorid †† und Kaliumqueck-

---

* Derselbe muss zwischen 33 und 60° sieden.

** Ueberall ist reine, möglichst salpetersäurefreie Schwefelsäure gemeint.

*** Es muss wahres Steinkohlenbenzin mit dem Siedep. 80—81° sein und vor dem Gebrauche rectificirt sein.

† Bevor man alkalisch macht, muss man nochmals mit Petroleumäther ausschütteln, um alle Reste des Chloroforms fortzunehmen.

†† Goldchlorid wird nur reducirt, falls die Lösung nicht filtrirt war. Ueberall, wo in der Folge von solchen Reductionen die Rede ist, sind filtrirte wässerige Lösungen gemeint. Häufig zeigen die Verdunstungsrückstände der Ausschüttelungen zum Theil harzige, in Wasser unlösliche Bestandtheile. Letztere müssen entfernt werden, weil sie, in Wasser suspendirt, auf Goldlösung wirken.

silberjodid Fällungen, mit Gerbsäure, Brombromkalium, Jodjodkalium, Quecksilberoxydulnitrat nur schwache Trübungen liefert.

Benzin und Chloroform nehmen gleichfalls Bitterstoff auf (Absinthiin), welcher, wie oben beschrieben, reagirt.

Die alkalisch gemachte Flüssigkeit giebt an Petroleumäther etc. keine charakteristischen Bestandtheile ab. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Radirfirniss für Photolithographie und Phototypographie, von Toovey. Wenn für Reproductionen in Linien- und Schraffirmanier das Original noch nicht vorhanden, vielmehr erst hergestellt werden muss, zieht man es vor, anstatt die Zeichnung in schwarzer Farbe auf weissem Papiere zu machen, und danach ein Negativ aufzunehmen, gleich durch die Zeichnung ein künstliches Negativ herzustellen, das man direct abdrucken kann. Hierzu kann folgender Firniss dienen: Man löst 15—16 g weisses Wachs in 100 g Benzin und setzt 12 g lithographischen Firniss hinzu. Eine kleine Menge der Mischung bringt man auf einen lithographischen Stein, vertheilt sie und walzt mit einer lithographischen Lederwalze in sehr dünner Schicht auf vorher gereinigte Glasplatten auf. Durch ein feines Sieb schüttet man gepulvertes Chromorange auf die so gefirnissten Gläser und vertheilt diese Farbe mit einem Staubpinsel, den man leicht und in drehender Bewegung darüber hinführt. Nach dem Trocknen giesst man eine Mischung von 3 Thln. lithographischem Firniss mit 7 Thln. Terpentin wie Negativlack darüber. Nach dem Verdunsten stäubt man in der vorgeschriebenen Weise feines „Silberweiss“ darauf und lässt trocknen. Der Zeichner radirt auf dieser weissen Schicht mit der Nadel, während die Glasplatte auf einem schwarzen Papiere liegt. Dadurch sieht er seine Arbeit in schwarzen Linien auf weissem Grunde erstehen. Wenn die Zeichnung fertig ist, kann sie wie ein Negativ gedruckt werden. Die Schicht von Chromorange hält das Licht vortrefflich ab. (Photograph. Archiv **22**. 30 bis 31.)

Patente: G. J. J. Wells, Widnes, *Darstellung der kaustischen Alkalien.* Zersetzung der gelösten Alkalicarbonate mittels Kalk ohne Erwärmung durch Einpressen der Lösung in kaustischem Kalk etc. (E. P. 3803. 22. Sept. 1879.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 19. Chemisches Central-Blatt. 11. Mai 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. R. Leeds, Ueber *Ozonisation der Luft durch Phosphor.* Hierbei entstehen, wie Vf. durch neue Versuche nachweist, gleichzeitig Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, beide in gleichen Molekülen (O_3 und H_2O_2), und ausserdem stets Ammoniumnitrit. Die beiden ersten entweichen und passiren das Waschwasser, ohne davon absorbirt zu werden, was namentlich auch von dem Wasserstoffsuperoxyd gilt. Das Ammoniumnitrit bleibt grösstentheils in dem Ozonisator und zum kleineren Theile in den Waschflaschen. (Chem. N. **43.** 97—100. 4. März.)

Em. Schöne, Bemerkung über die Arbeit von KINGZETT: *Oxydation des Phosphors durch atmosphärische Luft und einige Reactionen des Ozons und Wasserstoffsuperoxydes.* Der Vf. geht namentlich auf das ein, was KINGZETT über die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes gesagt hat. (Chem. N. **43.** 149—50. 1. April. [März.])

Hans Schulze, Darstellung von *Sulfurylchlorid.* Eine flüssige Mischung von Campher und schwefliger Säure liefert beim Behandeln mit freiem Chlor Sulfurylchlorid, und die entstandene Lösung des fast unverändert bleibenden Camphers im Sulfurylchlorid gestattet durch abwechselndes Einleiten von schwefliger Säure und von Chlor unter gleichzeitiger Abkühlung die Gewinnung weiterer und fast beliebiger Mengen des Chlorides. Dies ist jedenfalls die bequemste aller bisher vorgeschlagenen Methoden zur Darstellung des Chlorides. (Journ. prakt. Chem. **23.** 351. Mitte März. Freiberg i. S.)

Toyokichi Takamatsu und **Watson Smith,** Ueber *Pentathionsäure.* (LIEB. Ann. **207.** 68—90. Ende Febr.; C.-Bl. 1880. 530 u. 661.)

J. T. Dunn, Ueber die *Löslichkeit von schwefliger Säure in Schwefelsäure.* (Chem. N. **43.** 121. 18. März. [27. Jan.] Newcastle-upon-Tyne Chem. Soc.)

V. Lewes, Ueber die *Pentathionsäure.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 68—76; C.-Bl. 1881. 114.)

Aug. Bernthsen, Ueber die *Zusammensetzung des unterschwefligsauren (hydroschwefligsauren) Natrons.* Die einfachste Formel dieses Salzes ist $NaSO_2$, wodurch die frühere Bezeichnung hydroschwefligsaures Natron hinfällig wird; doch scheint die verdoppelte Formel $Na_2S_2O_4$ wegen des durchgängig zweibasischen Charakters der Sauerstoffsäuren des Schwefels die wahrscheinlichste Molecularformel des Salzes zu sein. Die Bildung wird dann durch die Gleichung:

$$Zn + 4NaHSO_3 = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + Na_2S_2O_4 + 2H_2O$$

ausgedrückt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 438—40. 14. [1.] März. Heidelberg.)

P. Schützenberger, Ueber das *hydroschwefligsaure Natrium.* Der Vf. bleibt trotz der Einwendungen von BERNTHSEN in der vorhergehenden Note bei seiner Formel und führt die Argumente an, welche ihn bei seiner Ansicht beharren lassen. (C. r. **92.** 875 bis 878. [4.*] April. Paris.)

N. Beketoff, *Zur Frage der gegenseitigen Deplacirung der Haloide.* Versuche des Vf's. ergaben, dass Jod (in Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung) bei gewöhnlicher

Temperatur auf Chlorsilber, Chlorcäsium nicht oder doch nur in höchst geringem Grade einwirke. Ebenso wie Jod verhält sich auch Brom. Gerade umgekehrt ist die Wirkung von Chlor, in Tetrachlorkohlenstoff gelöst (100 Gewthle. CCl_4 lösen bei 18°C. 4 Gewthl. Cl_2) auf Bromsilber. Vf. erklärt auf Grund dieser Versuche entgegen den Ausführungen POTYLITZIN'S, dass die Reactionen im Sinne der grössten Wärmeentwickelung verlaufen. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 44—48. Januar. [22. Nov. 1880.])

A. Potylizin, *Erwiderung auf N. Beketoff's Artikel über die gegenseitige Deplacirung der Haloide.* Vf. tritt den von BEKETOFF in der vorcitirten Arbeit gezogenen Folgerungen entgegen und hält seine bekannten Deductionen aufrecht. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 49 bis 50. Jan.)

W. Ramsay, *Atomvolumen des Stickstoffes.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 66—68; C.-Bl. 1881. 177.)

Eug. Demarçay, Ueber einige *Verbindungen des Schwefels mit dem Stickstoffe.* Durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf Schwefelstickstoff in der Wärme bildet sich, wie Vf. gezeigt hat, ein eigenthümliches Radical: S_4N_3Cl. Der Vorgang findet ebenso in der Kälte statt, wenn der Chlorschwefel auf eine Lösung des Schwefelstickstoffes in Chloroform einwirkt. In diesem Falle setzt sich die Substanz in ziemlich grossen Krystallen ab. Wird dagegen der Chlorschwefel in der Kälte mit festem Schwefelstickstoff zusammengebracht, so wird die Flüssigkeit durch Schütteln dunkelbraun und scheidet ein krystallinisches, intensiv schwarzes Pulver ab, welches, auf Papier gerieben, eine intensiv carminrothe Färbung giebt. Diese Verbindung nennt Vf. *Dithiotetrathiazyl-Dichlorid*, sie hat nach dem Waschen in Chloroform und Trocknen im Luftstrome die Formel:

$$C_6N_4Cl_2 = 2S_2N_2 + S_2Cl_2.$$

Sie verhält sich wie das Chlorid eines wenig beständigen Radicals. Mit Schwefelsäure behandelt, giebt sie reichliche Mengen Chlorwasserstoff ab und löst sich mit dunkelrothbrauner Farbe, welche mehrere Stunden unverändert bleibt, wenn sie nicht zu concentrirt ist. Das Sulfat konnte gleichwohl nicht isolirt werden, es wird durch die geringste Temperaturerhöhung zersetzt. Die Verbindung wird ferner durch Salpetersäure lebhaft oxydirt, sie löst sich im Wasser theilweise mit braungelber Farbe auf und giebt eine Lösung, welche sich bald trübt; versetzt man letztere mit Ammoniak, so wird sie wieder klar und nimmt nach einigen Minuten eine schöne violette Färbung an. Die Wärme zersetzt das Dichlorid nach der Gleichung:

$$3S_6N_4Cl_2 = 4S_4N_3Cl + S_2Cl_2.$$

Setzt man Thiazylchlorid (SNCl) zu Chlorschwefel (S_2Cl_2) und schüttelt einige Zeit lang, um die Lösung zu beschleunigen, so entsteht eine klare Flüssigkeit, welche sich bald bräunt und gelbe oder etwas bräunliche Krystalle absetzt, die mitunter ziemlich gross sind. Diese Krystalle, welche der Vf. zuerst mit Unrecht als ein Doppelchlorid angesehen hat, entsprechen der Formel $S_3N_2Cl_2$. Sie entstehen nach der Gleichung:

$$4SNCl + S_2Cl_2 = Cl_2 + 2S_3N_2Cl_2.$$

Letzteren Körper nennt der Vf. *Thiodithiazyl-Dichlorid;* er ist schon von FORDOS und GÉLIS durch Einwirkung von Schwefelstickstoff auf das vermeintliche Schwefeldichlorid erhalten worden. Mit Schwefelsäure behandelt, entwickelt er Chlorwasserstoff und giebt eine lebhafte rothe Lösung, deren Farbe an Kaliumdichromat erinnert. Das in dieser Lösung enthaltene Sulfat verändert sich leider zu leicht, um von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt werden zu können. Mit Wasser behandelt, giebt es eine schwarze Verbindung ($S_3N_2O_2$), welche darin mit citronengelber Farbe leicht löslich ist; Ammoniak giebt eine vorübergehende safrangelbe Färbung. Die schwarze Verbindung, welche sich auch an der Oberfläche der gelben Krystalle bildet, wenn man sie der Luft aussetzt, giebt auf Papier einen violetrothen Strich.

Mit Chlor regenerirt das Dichlorid Thiazylchlorid; bei 100° zersetzt es sich. Nach FORDOS und GÉLIS sollen sich hierbei zwei Verbindungen bilden, eine bei 100° ohne Veränderung sublimirende von rother Farbe, $SNSCl_2$, und eine andere als Rückstand, $S_3N_3SCl_2$. Nach dem Vf. aber ist die Zersetzung eine sehr verwickelte. Es entweicht Chlor, Thiazylchlorid und die rothe Verbindung; endlich bleibt ein Rückstand, welcher, wenn man die Erhitzung lange genug fortgesetzt hat, zwar gut der Beschreibung von FORDOS und GÉLIS entspricht, aber nichts anderes als Thiotrithiazylchlorid ist. Dieser Körper entsteht bei der Reaction in überwiegender Menge. Der rothe Körper, welcher in geringer Menge auftritt, scheint das Subchlorid $(SN)_3Cl$ zu sein, welches Vf. schon *früher beschrieben hat.* Dasselbe bildet sich überhaupt leicht, wenn man ein Gemenge *von Schwefelstickstoff* und Thiazylchlorid erhitzt; aber um es zu isoliren, ist es nöthig, *das Gemenge mit etwas* Chloroform zu erhitzen, woraus es sich beim Abkühlen abschei-

det. Vf. hat es nicht in constanter Menge erhalten können. In der Mehrzahl der Fälle entsprach die Zusammensetzung der obigen Formel, aber andere Male variirte sie beträchtlich. Deshalb will Vf. darüber auch keine bestimmten Angaben machen. Es ist sehr schwer, die Verbindung frei von Thiazylchlorid und Schwefelstickstoff zu erhalten, auch wird sie durch Chloroform und andere Lösungsmittel verändert, so dass er von einer weiteren Untersuchung abgesehen hat. (C. r. **92.** 726—28. [21.*] März.)

Heinr. Goldschmidt, Notiz über die Abhandlung „Ueber die *Untersalpetersäure*" von Gay-Lussac. Durch Tilden wurde der Vf. darauf aufmerksam gemacht, dass jener schon im Jahre 1874 aus einer Beobachtung über die aus Königswasser entweichenden Gase zu dem Schlusse gekommen ist, dass $NOCl_2$ nicht existire. Vf. erkennt die Richtigkeit dieser Bemerkung an, bleibt aber dabei bestehen, dass ein vollkommener Beweis von der Nichtexistenz von $NOCl_2$ erst durch seine Dampfdichtebestimmung verbunden, mit Chlorbestimmung geliefert werden muss. (Liebig's Annalen **207.** 120. 26. Februar.)

W. Williams, Ueber die *Einwirkung des Kupferzinkpaares auf Nitrate und die Bestimmung der salpetrigen Säure in Wasser.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 100—111; C.-Bl. 1881. 210 und 215.)

K. Kraut, *Entzündungen durch Salpetersäure.* Trockne organische Substanzen, wie Sägespäne, Stroh, Heu lassen sich, wie Vf. zeigt, durch Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. leicht entzünden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 301—2. 28. [5.] Febr. Hannover.)

R. Haas, Zur Frage der *Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure.* Vf. theilt in Veranlassung durch die vorstehende Notiz von Kraut Beobachtungen mit, welche er über denselben Gegenstand gemacht hat. Diese ergaben dasselbe Resultat; allein während Kraut schon mit einer Säure von 1,45 spec. Gew. keine Entzündung hervorrufen konnte, gelang ihm dies noch mit gewöhnlicher Handelssalpetersäure von 1,395 spec. Gew. (Ber. Chem. Ges. **14.** 597—99. 28. [2.] März. Carlsruhe.)

R. Warington, Ueber *anscheinende Entwickelung von salpetriger Säure beim Abdampfen von Wasser.* Schönbein theilt seiner Zeit mit, dass beim Abdampfen von reinem Wasser oder von einer alkalischen Lösung Ammoniumnitrit entsteht, und dass dasselbe Salz sich auch bei der gewöhnlichen Verbrennung in der Luft bildet. Später ist gezeigt worden, dass das Auftreten von Nitriten auf Unreinigkeiten in den Versuchsmaterialien oder in der Luft zurückzuführen ist. Gleichwohl bleibt das Factum, dass reines Wasser, auf ein geringes Volum unter gewöhnlichen Verhältnissen eingedampft, im Allgemeinen salpetrige Säure enthält, bestehen. Vf. hat die Bedingungen, unter denen dies geschieht, festzustellen versucht. Er fand, dass reines Wasser, wenn es über Gas oder über Spiritus abgedampft wird, immer Nitrite enthält (1 l Wasser enthielt nach 4 Stunden 0,05 mg N), dass aber bei Anwendung von Dampf als Heizmittel diese Menge auf $^1/_{12}$ reducirt wird, und dass endlich, wenn man das Abdampfen in einer Retorte vornimmt, keine Nitrite aufgefunden werden können. Er zeigte ferner, dass destillirtes Wasser, wenn es der Luft in einem Zimmer ausgesetzt wird, in wenig Stunden eine genügende Menge von salpetriger Säure absorbirt, um nachgewiesen werden zu können. Weniger salpetrige Säure wurde erhalten, wenn das Wasser im Freien aufgestellt war. Wasser, welches 27 Tage lang auf freiem Felde gestanden hatte, enthielt in 15 Millionen Theilen Wasser einen Theil salpetrige Säure. Hierbei bestätigt Verf. die ausserordentliche Feinheit der von Griess (**79.** 340) vorgeschlagenen Probe zum *Nachweise der salpetrigen Säure,* welche selbst die mit Metaphenylendiamin übertrifft. Mit letzterem kann man nur 1 Thl. Stickstoff als salpetrige Säure in 10 Millionen Theilen Wasser finden. Die erstere aber giebt noch einen Theil in 1000 Millionen an. Die zu untersuchende Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, mit einigen Tropfen Sulfanilsäure und einigen Tropfen salzsaurem Naphtylamin versetzt: ist salpetrige Säure vorhanden, so tritt eine Rosafärbung ein. Bei grösserem Gehalte derselben entsteht ein dicker rother Niederschlag. (Chem. N. **43.** 141—42. 25. [17.] März. London, Chem. Soc.)

D. Tommasi, Ueber einen neuen Apparat zur Demonstration der *Dissociation der Ammoniaksalze.* Dieser Apparat, welchen der Vf. *Dissocioskop* nennt, besteht aus einer Glasröhre von 0,20 m—0,25 m Länge und 0,03—0,04 m Durchmesser. Im Inneren derselben befindet sich an einem Platindrahte aufgehängt, ein Streifen blaues Lackmuspapier, welcher zuvor in eine concentrirte Lösung von Chlorammonium getaucht ist. (Statt dessen kann man aber auch Ammoniumsulfat, -nitrat, -oxalat etc. anwenden). Da die Lösung dieses Salzes in der Regel etwas sauer ist, so neutralisirt man sie durch einige Tropfen Ammoniak, doch muss man jeden Ueberschuss vermeiden, weil dadurch der Eintritt der Reaction verhütet oder wenigstens verzögert werden könnte. Die Auflösung des reinen Chlorammoniums in destillirtem Wasser muss bei gewöhnlicher Temperatur geschehen und überschüssiges Salz vorhanden sein. Nachdem der Lackmusstreifen in die Lösung getaucht ist, wird er leicht zwischen Filtrirpapier gepresst und noch feucht in die Röhre

gebracht. Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, taucht man ihn in einen Cylinder mit heissem Wasser. Das Ammoniaksalz dissociirt sich sofort und das Lackmuspapier wird roth. Taucht man hiernach das Dissocioskop in kaltes Wasser, so verbindet sich die frei gewordene Säure wieder mit dem Ammoniak und das Lackmuspapier wird wieder blau. Dieser Versuch kann beliebig oft und mit denselben Resultaten wiederholt werden. (C. r. **92.** 299—300. [7.*] Febr.)

G. S. Johnson, Ueber *synthetische Darstellung von Ammoniak durch Verbindung von Wasser und Stickstoff bei Gegenwart von erhitztem Platinschwamm.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 128—30 und 130—33; C.-Bl. 1881. 177.)

F. Jones und **R. L. Taylor,** Ueber *Borwasserstoff.* Die Vff. fanden, dass Bormagnesium durch Einwirkung von Kalium auf Borfluormagnesium nicht dargestellt werden konnte. Sie geben drei andere Methoden zu diesem Behufe. Die erste besteht in der Einwirkung von Borsäureanhydrid auf Magnesium. Frisch geglühtes Borsäureanhydrid wurde mit seinem zweifachen Gewichte Magnesiumstaub gemischt und in einem Tiegel erhitzt. Die Reaction ist sehr heftig; sobald sie vollendet ist, nimmt man den Tiegel vom Feuer und lässt ihn abkühlen. Der Rückstand im Tiegel ist der Hauptsache nach eine graue zerreibliche Masse, welche aus Bormagnesium, Stickstoffmagnesium, Magnesia, sowie aus Bor und Magnesium besteht. Nach der anderen Methode erhitzt man amorphes Bor mit Magnesiumstaub in einem Wasserstoffstrome bei dunkler Rothgluth. Die dritte Methode endlich besteht darin, dass man Dämpfe von Bortrichlorid über in einer Wasserstoffatmosphäre erhitztes Magnesium leitet. Das erste Verfahren ist am vortheilhaftesten, wenn man grössere Mengen von Bormagnesium darstellen will. Hieraus wird *Borwasserstoff* erhalten, indem man Salzsäure zusetzt, allein er ist nicht rein, sondern immer mit überschüssigem Wasserstoff gemischt. Das Gas ist farblos, von sehr unangenehmem, ekelerregenden Geruche und wenig löslich in Wasser. Es brennt mit grüner Flamme, welche auf einem Porcellanscherben einen braunen Fleck giebt. Durch Hitze wird es unter Abscheidung von Bor zersetzt und giebt mit Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag, bestehend aus Silber und Bor. Es verbindet sich mit Ammoniak zu einem Körper, der durch Säuren zersetzt wird. Die Zusammensetzung scheint der Formel BH_3 zu entsprechen. (Chem. N. **43.** 141. 25. [17.] März. London, Chem. Soc.)

J. M. van Bemmelen, Die Verbindungen *einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien.* Seine früheren Untersuchungen über das Absorptionsvermögen der Ackererde und der Kieselerde (**78.** 6 und 135) gegenüber Lösungen von Alkalisalzen oder von Alkalien waren für den Vf. eine Veranlassung, auch andere Oxydhydrate in den Kreis der Untersuchung hereinzuziehen. Ueber das Verhalten von Kieselsäure, des Zinndioxydes und des Mangandioxydes zu Wasser wurde bereits (**80.** 626) berichtet. In der vorliegenden Arbeit beschreibt er das Verhalten derselben und anderer Dioxydhydrate zu Säuren, Salzen und Alkalien. Er ging dabei von der Annahme aus, dass man es hier mit schwachen chemischen, in Dissociation befindlichen Verbindungen zu thun habe. Wenn dies der Fall ist, so müssen die Endresultate bei jedem Versuche verschieden sein, je nachdem das Verhältniss zwischen dem Oxyd und dem aufgelösten Stoff geändert wird, und je nachdem die Concentration bei den Versuchen eine verschiedene ist; es müssen ferner die Absorptionserscheinungen stärker bei dem einen als bei dem anderen Oxydhydrate, oder bei der einen Modification stärker als bei der anderen desselben Hydrates beobachtet werden, und endlich müssen die absorbirten Säuren, Basen und Salze durch andere Säuren, Basen und Salze substituirt werden können. Die Versuche, deren erster Theil sich auf Kieselsäure, Metazinnsäure, Zinnsäure und Mangandioxydhydrat erstreckt, haben dies bestätigt. (Journ. prakt. Chem. **23.** 324—49. Mitte März.)

Berthelot, Einwirkung der *Wasserstoffsäuren auf die Haloidsalze.* Die Wasserstoffsäuren verbinden sich direct mit Metallsalzen zu Chlorhydraten, Bromhydraten, Jodhydraten (Berthelot, Ditte). Den thermischen Untersuchungen über die Verbindungen schwerer Metalle hat der Vf. jetzt solche über die der leichten Metalle hinzugefügt.

Man darf nicht hoffen, letztere bei Gegenwart von Wasser zu isoliren, da die Chloride und Bromide der Alkalimetalle aus ihren Lösungen durch die Wasserstoffsäuren gefällt werden. Der Vf. hat diese Fällung durch die Bildung bestimmter Hydrate der Wasserstoffsäuren erklärt, wodurch letztere das Wasser, welches das Salz in Lösung hält, für sich in Anspruch nehmen. Nun aber spielt diese Bildung von Säurehydraten auch bei der Darstellung der metallischen Chlorhydrate eine Rolle, indem diese bei Gegenwart von Wasser nur dann existiren können, wenn ihre Bildungswärmen die Wärme übersteigen, welche durch Verbindung der Wasserstoffsäuren mit Wasser frei wird. Diese Verbindung ist in der That bei der Bildung des Cadmiumchlorhydrates realisirt.

$$CdCl + HCl + 7HO \text{ (fest) entwickelt} \quad . \quad . \quad . \quad +15{,}1 \text{ cal.}$$

Während die Bildung des krystallisirbaren Chlorwasserstoffhydrates, dessen Existenz man in den gesättigten Lösungen annehmen kann, nur

$$HCl + 2H_2O, \text{ fest} = HCl, 2H_2O, \text{ krystallisirt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +11{,}2 \text{ cal}$$

entwickelt. Das Wasser und das Säurehydrat, beide in flüssigem Zustande genommen, gab einen dem letzteren sehr nahestehenden Werth: +11,6 cal, indem die Schmelzungswärmen beider fast identisch sind.

Die Bildungswärmen der krystallisirbaren Jodhydrate, welche aus Jodblei (+23,3 cal) und Jodsilber (+21,6 cal) entstehen, übersteigen ebenfalls die des gesättigten Jodwasserstoffhydrates:

$$HJ + 3H_2O, \text{ flüssig} = HJ, 3H_2O, \text{ flüssig, entwickelt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +15{,}6 \text{ cal.}$$

Endlich giebt auch Bromwasserstoff in seiner Verbindung mit Wasser ein flüssiges Hydrat:

$$HBr + 2H_2O, \text{ flüssig} = HBr, 2H_2O, \text{ flüssig, entwickelt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +14{,}2 \text{ cal,}$$

ein Werth, welcher ohne grossen Irrthum auch für die Bildung des krystallisirten Hydrates aus gasförmiger Säure und festem Wasser angenommen werden kann, nach der weiter oben über das Chlorwasserstoffhydrat gemachten Bemerkung.

Wenn nun umgekehrt die Bildungswärme eines Metallchlorhydrates oder eines analogen Salzes zu gering ist, so wird sich die Wasserstoffsäure mit dem Wasser vereinigen und das Chlorid fällen. Dieser Fall tritt z. B. für das Bromnatrium ein, denn der Vf. fand:

$$HBr + mNaBr \text{ (fest) entwickelt} \quad . \quad . \quad . \quad +10{,}8 \text{ cal,}$$

welcher Werth kleiner als +14,2 ist. Diese Bedingung ist aber nicht die einzige: man muss auch noch die Dissociation der in der Lösung vorherrschenden Verbindung, sowie der anderen, welche sich auf Kosten der frei gebliebenen Wasserstoffsäure bilden kann, berücksichtigen.

Wenn die Bildungswärme des Chlorhydrates zu gering ist, so kann sie nur mittels des wasserfreien Salzes bestimmt werden. In diesem Falle aber, wo die gasförmige Säure auf das feste Salz einwirken muss, ist die Verbindung keine regelmässige, sondern bleibt oberflächlich und unvollkommen. Die Entstehung der Verbindung lässt sich durch drei Vorgänge darthun:

Absorption des Gases durch das wasserfreie Salz, Entwickelung von Wärme und Beobachtung neuer Reactionen, welche weder dem Salze, noch dem Gase für sich angehören. Der Vf. hat in diesem Sinne das Verhalten der alkalischen Bromide und Chloride untersucht.

Bromwasserstoff und *Bromnatrium*. Trocknes Bromnatrium absorbirt Bromwasserstoff (Bildung eines Bromhydrates), und die Verbindung wird durch Quecksilber unter Entwickelung von Wasserstoff zersetzt, welche Reaction weder das Bromnatrium, noch das Bromwasserstoffgas für sich bewirken. Der Vf. beschreibt die Einzelheiten dieses Versuches, auf welche wir verweisen.

Bromwasserstoff und Bromkalium. Es tritt ebenfalls Absorption des Gases ein, doch eine geringere, wie vorher; auch gab Quecksilber eine Wasserstoffentwickelung.

Bromwasserstoff und *Bromammonium*. Reagiren ebenfalls auf einander, allein die Absorption ist noch schwächer, wahrscheinlich weil das bei hoher Temperatur getrocknete Salz schon einen geringen Ueberschuss von Bromwasserstoff enthielt; Wassersoffentwickelung wurde beobachtet.

Bromwasserstoff und *Bromsilber*. Die Versuche hiermit waren weniger entscheidend, weil das trockne Bromsilber, mit Quecksilber geschüttelt, letzteres unmittelbar angreift, wahrscheinlich infolge der Substitution von Quecksilber für Silber, wodurch +11,5 cal entwickelt werden.

Chlorwasserstoff und *trocknes Chlornatrium*. Die Einwirkung ist langsam; nach einer halben Stunde hat das Salz nur sein doppeltes Volum Gas absorbirt.

Chlorwasserstoff und *Chlorkalium*. Die Einwirkung ist etwas rascher als mit Chlornatrium; nach einer halben Stunde war das vierfache Volum absorbirt.

Chlorwasserstoff und *Chlorsilber*. Das Chlorsilber greift, ebenso wie das Bromsilber in der Kälte das Quecksilber an. Trocknes, nicht geschmolzenes Chlorsilber absorbirte nach einer halben Stunde etwa sein sechsfaches Volum Chlorwasserstoff; Wasserstoffentwickelung wurde nicht beobachtet. Hieraus ergiebt sich die Existenz eines Chlorhydrates entweder von Chlorquecksilber oder von Chlorsilber.

Um die bei diesen Reactionen entwickelte Wärme zu bestimmen, muss man sich

sehr empfindlicher Instrumente bedienen, was der Vf. gethan, und in verschiedenen Fällen Temperaturerhöhungen, allerdings nur sehr geringe (+0,1—0,90) beobachtet hat.

Als allgemeines Resultat ergiebt sich, dass die alkalischen Chloride ebenso gut wie die der schweren Metalle in der Kälte Chlorwasserstoff, und die alkalischen Bromide Bromwasserstoff absorbiren, dass diese Reaction mit einer Wärmeentwickelung verbunden ist und endlich, dass die Bromhydrate mit Quecksilber Wasserstoff entwickeln, was mit freiem Bromwasserstoffgase nicht geschieht. Aus diesem Verhalten glaubt Vf. den Schluss ziehen zu dürfen, dass auch zwischen den alkalischen Haloiden und entsprechenden Wasserstoffsäuren bestimmte Verbindungen existiren. (C. r. **92.** 335—41. [28.*] Febr.)

A. Ditte, Ueber die *Verbindungen der Salzsäure mit dem Quecksilberchlorid.* Bei seinen Untersuchungen über die Einwirkung der Salzsäure auf die Metallchloride (S. 36) hat Vf. die Existenz einer eigenthümlichen Verbindung dieser Säure mit dem Quecksilberchlorid angekündigt; es hat sich nun gezeigt, dass mehrere derartige Verbindungen existiren, dass sich beide in verschiedenen Verhältnissen verbinden können. Löst man Quecksilberchlorid in Salzsäure, kühlt auf —10° ab und sättigt die Lösung mit HCl-Gas, so erhält man mehr oder weniger gut ausgebildete Krystalle, je nach dem Grade der Concentration. Man trennt sie von der Mutterlauge und trocknet sie auf porösem Porcellan bei einer Temperatur unterhalb —5°; sie schmelzen bei —2° unter Zersetzung; ihre Formel ist HgCl,HCl,7HO. Führt man die Sättigung der Lösung nicht bei —10°, sondern bei +5° aus, unter Anwendung einer grösseren Menge von Quecksilberchlorid, so erhält man beim Abkühlen auf 0° oder darunter dicke, gut ausgebildete, kurze, durchsichtige und farblose Prismen, welche sich an der Luft zersetzen, sobald sich die Temperatur nur ein wenig erhöht; auf Porcellan getrocknet, besitzen sie die Formel 3HgCl,2HCl,14HO. Setzt man der vorigen Lösung noch soviel Chlorid zu, dass sich bei etwa 15° Krystalle abscheiden können, so erhält man je nach der Menge des letzteren entweder grosse, zugespitzte, durchsichtige und farblose Prismen oder kleine Nadeln von derselben Form; sie zersetzen sich an der Luft und werden undurchsichtig; bei einer geringen Temperaturerhöhung schmelzen sie, verlieren Wasser und Säure und hinterlassen einen Rückstand von Chlorid, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel 4HgCl,HCl,12HO. Wird die Lösung bei einer Temperatur zwischen 15 und 40° gesättigt, so erhält man beim Abkühlen lange dünne Nadeln, welche bei derjenigen Temperatur, bei der sie sich gebildet haben, auf Porcellan getrocknet, wie lange seidenglänzende Prismen erscheinen. Sie differiren von den zuletztgenannten nur durch ihren Wassergehalt, denn ihre Formel ist: 4HgCl,HCl,9HO; wie die vorher beschriebenen Salze schmelzen sie durch Erwärmen und zersetzen sich, werden auch wie jene in Berührung mit Wasser weiss und undurchsichtig und geben Salzsäure ab.

Die Krystalle, welche sich aus einer zwischen 80° und 90° gesättigten Lösung abscheiden, sehen wie Asbest aus; sie bilden lange, weisse, sehr feine und seidenglänzende Nadeln; wenn sie sich bei 60° gebildet haben, so haben sie die Zusammensetzung: 6HgCl,HCl,10HO und entsprechen der Verbindung, welche nach einer Angabe von Berthelot durch Rindell erhalten wurde. Bei höherer Temperatur erhält man weisse, perlmutterglänzende Blättchen oder Schuppen, welche HgCl und HCl in demselben Verhältniss enthalten, aber, wie es scheint, frei von Wasser sind; sie sind übrigens sehr schwer aus der Flüssigkeit, innerhalb deren sie sich bilden, abzuscheiden.

Wie man sieht, giebt es eine ganze Reihe von Verbindungen zwischen HCl und HgCl, und hieraus erklären sich die Vorgänge, die man beobachtet, wenn man das Quecksilberchlorid mit Salzsäure von verschiedener Concentration bei einer gegebenen Temperatur, z. B. bei 16° zusammenbringt. So lange die Menge der Salzsäure, welche die Flüssigkeit enthält, geringer ist als die, welche der Dissociation des mindest sauren Chlorhydrates, das unter den gegebenen Umständen entstehen kann, entspricht, so kann sich die Verbindung nicht bilden; sie löst sich einfach in dem Quecksilberchlorid, und die Mengen, welche man darin findet, entsprechen der Löslichkeit in der betreffenden Flüssigkeit; wenn aber erst einmal die Grenze, bei welcher dieses erste Chlorhydrat entstehen kann, erreicht ist, so verbindet sich ein Theil der Säure in der Lösung mit dem darin enthaltenen Chlorid; mit zunehmendem Säuregehalt kommt man bald an eine Grenze, bei der ein zweites, an Säure reicheres Chlorhydrat entstehen kann und die Flüssigkeit, innerhalb deren sich dieses bildet, enthält von jetzt ab zugleich die Dissociationsproducte desselben, d. h. ein wenig saures Chlorhydrat, Chlorid und freie Säure etc. Die Zusammensetzung der Lösung ist also um so complexer, je grösser die Säuremenge ist, die sie enthält. Dies ist der Gang der Erscheinung bei allen Temperaturen, nur mit dem Unterschiede, dass die Menge der freien Säure, welche nöthig ist, die Dissociation jedes Chlorhydrates zu verbindern, mit der Temperatur abnimmt, und dass demnach die Zusammensetzung einer gegebenen Lösung mit der Versuchstemperatur variirt. Im Allgemeinen kann man sagen, dass jede salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid bei einer gegebenen

Temperatur zugleich freie Salzsäure und freies Chlorid, welche durch die Dissociation der unter den Versuchsbedingungen möglichen Chlorhydrate entstehen, und ausserdem je nach den Versuchsbedingungen eine oder mehrere solcher Verbindungen im Zustande der Dissociation enthält. (C. r. **92.** 353—55. [14.*] Febr.)

A. Ditte, Ueber die *Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Chlorblei.* Vergleiche die früheren Arbeiten des Vf. (S. 36 u. 194) und den vorstehenden Artikel. Das Chlorblei verhält sich der Chlorwasserstoffsäure gegenüber sehr eigenthümlich, denn seine Löslichkeit in Wasser, wenn man Salzsäure zusetzt, nimmt zuerst ab unter Abscheidung von Chlorblei, bald aber ändert sich das Verhältniss, und von einem bestimmten Punkte ab nimmt die Löslichkeit wieder zu. Dies ergiebt sich aus der folgenden Tabelle:

Menge von HCl in 100 g Wasser	Menge von PbCl, gelöst in 1 kg Flüssigkeit				
	bei 0°	bei 20°	bei 40°	bei 55°	bei 86°
0,0	8,0 g	11,8 g	17,0 g	21,0 g	31,0 g
5,6	2,8	3,0	4,6	6,5	12,4
10,0	1,2	1,4	3,2	5,5	12,0
18,0	2,4	4,8	7,2	9,8	19,8
21,9	4,7	6,2	10,4	12,9	23,8
31,5	11,9	14,1	19,0	24,0	38,0
46,0	29,8	30,0 bei 17°	—	—	—

Um zu verstehen, was hierbei vorgeht, erscheint es angemessen, zuerst das Verhalten des Jod- und Brombleis gegen die entsprechende Wasserstoffsäure zu studiren.

1 l Wasser bei 10° löst ungefähr 0,6 g Jodblei; durch Zusatz geringer Mengen Jodwasserstoff entsteht sofort ein Niederschlag von Jodblei, indem sich die Löslichkeit vermindert; bald aber löst sich der entstandene Niederschlag wieder und die Löslichkeit wird um so grösser, je saurer die Flüssigkeit wird; in sehr concentrirter Flüssigkeit verbindet sich das Salz mit der Säure, und Berthelot konnte auf diese Weise den Körper 2PbJ,HJ,10HO (S. 82) erhalten, welcher durch Wasser zersetzt wird, aber in einer Säure von genügender Concentration unzersetzt bleibt. Die Wiederlösung des Niederschlags ist also in dem vorliegenden Falle jedenfalls auf die Bildung dieser Verbindung zurückzuführen. Das Bromblei verhält sich ebenso: 1 l Wasser löst bei 10° ungefähr 6 g und diese Lösung wird durch Zusatz von Bromwasserstoffsäure theilweise gefällt, wonach auf weiterem Säurezusatz der Niederschlag wieder aufgelöst wird. Diese Löslichkeit ist ziemlich beträchtlich: eine Flüssigkeit, welche auf 100 g Wasser 72 g Bromwasserstoff enthielt, vermochte per Kilogramm 550 g Bromid zu lösen und besass demnach eine Dichte von 2,06; die Menge des Bromids nimmt beim Erhitzen zu und, bei der Abkühlung scheiden sich daraus seidenglänzende, weisse Nadeln ab, welche der Formel 2PbBr,3HO entsprechen. Leitet man Bromwasserstoff in diese Lösung, nachdem man sie noch mit einer überschüssigen Menge von Jodblei versetzt hat, bis zur Sättigung ein, so erhitzt sie sich und giebt beim Abkühlen weisse Nadeln, welche Säure, Salz und Wasser in einem der Formel 5PbBr,HBr,10HO entsprechenden Verhältniss enthalten. Alles geht also hier so von statten wie beim Jodblei: die Lösungen enthalten zuerst Bromblei und freie Bromwasserstoffsäure, wodurch die Löslichkeit des ersteren abnimmt; bei stärkerem Gehalte an HBr aber wird die Bildung einer Verbindung von Bromblei mit Bromwasserstoff möglich, und da diese sehr leicht löslich in der Säure ist, während das freie Bromblei sich darin nur sehr schwer löst, so enthält die Flüssigkeit von einem gewissen Punkte ab dieses Salz, zugleich aber auch die Producte seiner Dissociation.

Aus diesem Verhalten erklärt sich nun auch das ganz ähnliche Verhalten des Chlorbleis gegen Chlorwasserstoff. Die Löslichkeitscurven aller drei Salze sind durchaus analog, und daher wird jedenfalls auch eine entsprechende Verbindung von Chlorblei mit Chlorwasserstoff existiren, obgleich man dieselbe, selbst bei sehr niedriger Temperatur nicht krystallisirt erhalten kann. Die Existenz einer solchen wird sehr wahrscheinlich durch das Verhalten einer Chlorbleilösung bei 0°; diese wird durch das Chlorblei aus seiner wässerigen Lösung durch Chlorwasserstoff gefällt, bis zu dem Punkte, wo eine Verbindung der Säure mit dem Salze möglich wird; in diesem Augenblick geht die Löslichkeitscurve durch ein Minimum und von jetzt ab enthält die Flüssigkeit ausser freiem Chlorblei und freier Chlorwasserstoffsäure noch gelöstes Chlorhydrat; sie färbt sich dabei gelb, und *zwar um so stärker, je mehr* Chlorhydrat sich bildet. Aehnlich verhält sich die

Lösung bei höherer Temperatur; die Dissociation des Chlorhydrats durch die Flüssigkeit ist um so stärker, je wärmer letztere wird, aber da andererseits die Menge des Säureanhydrids mit steigender Temperatur gleichfalls zunimmt, so wird die Verbindung des Chlorbleis mit der Säure erleichtert; hieraus resultirt ein Gleichgewicht, welches die Existenz einer gewissen Menge von Chlorhydrat ermöglicht, selbst bei einer im Verhältniss zu seiner Zersetzbarkeit hohen Temperatur. Die Annahme eines solchen Chlorhydrats giebt also genügende Rechenschaft über die Vorgänge der Erscheinung. Schliesslich bemerkt Vf., dass vielleicht auch die Variationen in der Löslichkeit des Chlorsilbers (RUYSSEN und VARENNE) auf eine Verbindung ähnlicher Art zurückzuführen sind. (C. r. **92.** 718—21. [21.*] März.)

L. Troost, Ueber neue *Verbindungen der Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure mit dem Ammoniak.* In seiner ersten Mittheilung (**79.** 323) hat Vf. gezeigt, dass die Salzsäure und das Ammoniak, von denen man bis dahin nur eine Verbindung kannte, sich auch noch in anderen Verhältnissen mit einander vereinigen können, und dabei wurde namentlich die Existenz eines Chlorwasserstofftetraammoniaks und eines Chlorwasserstoffheptaammoniaks erwähnt. Aehnliche Resultate hat er jetzt unter Anwendung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff erhalten.

Verbindungen von Bromwasserstoff mit Ammoniak. 1. Die erste neue Verbindung enthält 1 Aeq. Bromwasserstoff auf 2 Aeq. Ammoniak und wird *Bromwasserstoffdiammoniak* genannt; sie ist wasserfrei und hat die Formel $BrH,2NH_3$. Unter den Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure mit dem Ammoniak findet sich ein analoger Körper nicht. Misst man die Spannung des Ammoniaks, welche sich daraus entwickelt, so findet man dieselbe bei gleicher Temperatur constant, wenn man das Gasvolum oberhalb der dissociirten Substanz variirt, geradeso wie für die Spannung des Wasserdampfes bei Gegenwart von überschüssigem Wasser, vorausgesetzt, dass die Temperatur des Gasraumes überall gleich sei. Man kann also das über dem Bromhydrat befindliche Ammoniak entfernen, ohne dass die Spannung sich ändert, so lange noch unzersetztes Salz in dem Apparat vorhanden ist. Die Dissociationsspannung nimmmt aber rasch mit der Temperatur zu, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung
—27,0°	90 mm	+ 0,0°	350 mm
—24,0	110	+ 9,0	585
—19,0	145	+14,8	775
—10,0	210	+20,0	1025
— 6,5	245	+26,0	1320
— 8,0	290	+31,0	1660

Eine zweite Verbindung enthält 4 Aeq. Ammoniak für 1 Aeq. Bromwasserstoff: Vf. nennt sie *Bromwasserstofftetraammoniak.* Dieser Körper schmilzt bei + 6° und zeigt die Eigenschaften der Ueberschmelzung. Wenn man rasch abkühlt, so erstarrt er erst bei — 20° zu einer krystallinischen durchsichtigen Masse. Die Krystalle sind rhomboidale Tafeln, wasserfrei und haben die Zusammensetzung $BrH,4NH_3$. Die Dissociationserscheinungen sind genau dieselben wie beim Bromwasserstoffdiammoniak, in welches die Verbindung allmälig unter Ammoniakverlust übergeht.

Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung
—27,0°	160 mm	+ 7,0°	840 mm
—23,0	180	+ 9,8	910
—14,5	240	+14,6	1145
— 9,0	300	+19,5	1365
— 5,0	405	+25,0	1600
— 0,0	570	+30,1	1845

3. Die dritte Verbindung enthält 7 Aeq. Ammoniak für 1 Aeq. Bromwasserstoff, und *ihre Formel ist* $BrH,7NH_3$; dieses *Bromwasserstoffheptaammoniak* schmilzt gegen —20°

und zeigt die Eigenschaften der Ueberschmelzung, indem es erst wieder bei —45° krystallinisch erstarrt. In krystallinischer Form lässt es sich nicht gewinnen. Die Dissociationsspannung nimmt mit der Erhöhung der Temperatur rascher zu, als die der vorigen Verbindungen, was sich aus folgenden Zahlen ergiebt:

Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung
—32,0°	540 mm	—15,0°	1045 mm
—27,8	655	—12,0	1200
—25,5	690	—10,0	1280
—25,3	700	— 8,0	1420
—21,8	835	— 5,0	1590
—18,8	900	— 2,8	1745

Verbindungen von Jodwasserstoff mit Ammoniak. 1. Die erste Verbindung enthält 2 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Jodwasserstoff. Sie heisst *Jodwasserstoffdiammoniak*, und ihre Formel ist $JH,2NH_3$; sie ist wasserfrei, die Dissociationserscheinungen sind dieselben wie beim Bromhydrat; die Dissociationsspannung nimmt mit steigender Temperatur sehr langsam zu, wie folgende Tabelle zeigt:

Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung
—27,0°	10 mm	+ 9°	100 mm
—16,0	17	+19	180
—14,0	20	+27	280
—10,0	27	+35	455
— 5,8	38	+50	940
— 0,0	57	+56	1140

2. Eine zweite Verbindung enthält 4 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Jodwasserstoff. Vf. nennt sie *Jodwasserstofftetraammoniak*; ihre Formel ist $JH,4NH_3$; sie schmilzt bei —12° und zeigt Ueberschmelzung. Die Dissociationsspannung steigt rascher als die der vorigen Verbindung.

Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung
—27,0°	130 mm	0,0°	380 mm
—23,0	135	+ 9,9	580
—19,0	150	+14,6	700
—14,0	180	+19,5	840
— 9,8	235	+25,0	995
— 5,0	290	+30,0	1160

3. Eine dritte Verbindung, das *Jodwasserstoffheptaammoniak*, $JH,7NH_3$, schmilzt bei —28° und zeigt eine mit der Temperatur sehr rasch wachsende Dissociationsspannung:

Temperatur	Dissociations-spannung	Temperatur	Dissociations-spannung
−29,0	435 mm	− 5,0°	1035 mm
−25,0	510	0,0	1250
−21,2	575	+ 4,7	1415
−17,0	655	+ 9,4	1620
−12,8	770	+11,4	1735
− 6,0	1000	—	—

Die Heptaammoniakverbindungen der Wasserstoffsäuren scheinen nicht die letzten Glieder dieser Reihen zu sein. Die Darstellung weiterer Glieder aber scheitert an der Schwierigkeit, die sehr tiefen Temperaturen, welche zu ihrer Bildung nöthig sind, längere Zeit constant zu erhalten. Folgendes ist eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Verbindungen:

ClH,NH_3	BrH,NH_3
. . . . .	$BrH,NH_3 + NH_3$
$ClH,NH_3 + 3NH_3$	$BrH,NH + 3NH_3$
$ClH,NH_3 + 2(3NH_3)$	$BrH,NH_3 + 2(3NH_3)$

JH,NH_3
$JH,NH_3 + NH_3$
$JH,NH_3 + 3NH_3$
$JH,NH_3 + 2(3NH_3)$.

(C. r. **92.** 715—18. [21.*] März.)

L. L. de Koninck und **Thiriart,** Ueber *phosphorsaure Thonerde.* Dieselbe ist nicht, wie man annimmt, unlöslich oder schwer löslich in Ammoniak, sondern im Gegentheile ziemlich leicht löslich. Setzt man zu einer neutralen Lösung von Chloraluminium oder schwefelsaurer Thonerde phosphorsaures Natron oder phosphorsaures Ammoniak im Ueberschusse und dann Ammoniak, so verschwindet der entstandene weisse Niederschlag fast augenblicklich. Durch Essigsäure wird die phosphorsaure Thonerde wieder gefällt. Uebrigens hat bereits Rivot darauf aufmerksam gemacht, dass der durch phosphorsaures Natron in einem neutralen Aluminiumsalze erzeugte Niederschlag in Ammoniak etc. nicht ganz unlöslich ist. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 90—91. März. Lüttich.)

Bohuslav Brauner, Ueber das *Atomgewicht des Berylliums.* Der Vf. findet aus den Molecularvolumen der Beryllerde und des Sulfats, aus der Molecularwärme der Erde, aus der Atomwärme des darin enthaltenen Sauerstoffes und aus dem chemischen Charakter des Berylliums mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass das Atom desselben Be'' = 9,1 und sein Oxyd BeO ist. Die Zahlen, welche auf diese Formel bezogen sind, entsprechen auf das genaueste der Stellung des zweiwerthigen Berylliums im natürlichen Systeme der Elemente, ferner finden sie ihre Analogie in dem Elemente Lithium, und auch in chemischer Beziehung erweist sich das letztere als das nächste Atomanalogon des Berylliums. Hieraus folgt, dass das Beryllium, ebenso wie elf andere Elemente mit kleinem Atomgewichte eine Ausnahme von der Dulong-Petit'schen Regel bildet. (Ber. Chem. Ges. **14.** 53—58. 24. Jan. [20. Dec. 1880.] Manchester, Owens College.)

Max Gröger, Ueber die *Sulfochromite.* Der Vf. hat im Anschlusse an eine frühere, über denselben Gegenstand ausgeführte Arbeit die folgenden Sulfochromite dargestellt:

$Na_2Cr_2S_4$, $Ag_2Cr_2S_4$, $CuCr_2S_4$, $PbCr_2S_4$, $CdCr_2S_4$, $SnCr_2S_4$, $CoCr_2S_4$, $NiCr_2S_4$.

Ein analoges Kaliumsulfochromit darzustellen ist ihm bisher nicht gelungen. (Wiener Anz. 1881. 85. [31.*] März. Brünn.)

Clemens Zimmermann, Untersuchung über das *Uran: Alkaliuranate.* Es wurden folgende Verbindungen dargestellt: Kaliumuranat, $U_2O_7K_2$, Natriumuranat, $U_2O_7Na_2$, Lithiumuranat, UO_4Li_2 (U = 240). Diese sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, selbst in verdünnter Essigsäure färben sie sich beim Erhitzen dunkel blutroth, ähnlich den Chromaten, und nehmen beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Sie krystallisiren in Formen des rhombischen Systemes. (Ber. Chem. Ges. **14.** 440—42. 14. [2.] März. München.)

Untersuchung des Bieres auf fremde Bitterstoffe,

von

DRAGENDORFF.

(Schluss.)

2. *Ledum palustre* (Porsch). Im Petrolätherauszuge findet sich etwas ätherisches Oel mit dem charakteristischen Porschgeruche. Der sehr geringe Rückstand wird mit conc. Schwefelsäure etwas mehr bräunlich, wie der des gewöhnlichen Bieres, zeigt aber im Uebrigen keine auffälligen Verschiedenheiten von demselben.

Benzin und Chloroform entziehen bitterschmeckende, amorphe Massen, welche mit Schwefelsäure und Zucker dunkel rothviolette Lösungen geben, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gekocht, den Geruch nach Ericinol entwickeln, Goldchlorid und alkalische Kupferlösung reduciren, mit Jodjodkalium und Gerbsäure, nicht aber mit basischem Bleiacetat gefällt werden. Durch Benzin werden ausserdem kleine Mengen einer Substanz aufgenommen, welche ammoniakalische Silberlösung reducirt, durch Chloroform einer solchen, welche durch Kaliumquecksilberjodid gefällt wird.

Auch hier bieten die Ausschüttelungen aus ammoniakalischer Flüssigkeit nichts Charakteristisches dar.

3. *Menyanthes trifoliata (Bitterklee, Dreiblatt).* Im Petrolätherauszuge findet man nur Spuren des Bitterstoffes. Benzin und noch reichlicher Chloroform nehmen den Bitterstoff (Menyanthin) auf, dessen Geschmack der Verdunstungsrückstand erkennen lässt. Letzterer giebt ausserdem beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) den Geruch des Menyanthols, er reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung, wird durch Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt oder doch getrübt.

In den ammoniakalischen Ausschüttelungen ist nichts Charakteristisches zu finden.

4. *Quassia.* Petroläther nimmt nur sehr geringe Spuren des äusserst bitter schmeckenden Quassins auf, die durch keine sonstigen Reactionen sich von den aus reinem Biere erhaltenen Massen unterscheiden. Grössere Mengen von Quassin werden durch Benzin und namentlich durch Chloroform isolirt. Dasselbe färbt sich mit Schwefelsäure und Zucker blassröthlich, wirkt schwach reducirend auf ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid (Chloroformrückstand), fällt Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und (schwach) basisches Bleiacetat.

5. *Colchicumsamen.* Petroläther liefert Massen ähnlich den aus unverfälschtem Biere isolirten. Benzin nimmt geringe Mengen von Colchicin und Colchiceïn auf, welche bitter schmecken, durch conc. Schwefelsäure* gelb gelöst werden, in dieser Lösung durch Salpeter violet, blau und später grün gefärbt werden, und welche auch mit Salpetersäure (1,30 spec. Gew.) die letztere Farbenreaction geben. Setzt man zu der Lösung in Salpetersäure, nachdem diese wieder abgeblasst ist, Kalilauge bis zu stark alkalischer Reaction, so stellt sich eine sehr haltbare kirsch- bis blutrothe Färbung ein. Der Chloroformrückstand liefert grössere Mengen der beiden bezeichneten Bestandtheile der Zeitlose, so dass ausser den erwähnten Farbenreactionen auch Niederschläge mit den gebräuchlicheren Alkaloidreagentien eintreten, z. B. mit Jodjodkalium, Kaliumwismuth- und Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid, Gerbsäure, Chlorwasser etc. Aber in der

* Ebenso in *Schwefelsäuredihydrat*, dem der Vorzug zu geben ist.

Regel finden sich diesem im Rückstande einige andere Bestandtheile beigemengt, welche die Farbenreactionen zu stören vermögen. Um sie fortzuschaffen, kann man entweder den nach Verdunsten der durch Chloroform ausgeschüttelten Massen bleibenden Rückstand wiederum in heissem Wasser lösen, dann auf's Neue mit Chloroform ausschütteln und dies mehrere Male wiederholen, oder man kann von der Thatsache Gebrauch machen, dass das Colchicin, nachdem es aus dem Rückstande der Chloroformauszüge durch Wasser aufgenommen worden, durch Gerbsäure gefällt, aus dem Niederschlage aber durch Bleioxyd wieder in Freiheit gesetzt wird, während die fremden Substanzen an Gerbsäure gebunden bleiben. Will man diesen letzteren Weg benutzen, so filtrirt man das Colchicintannat ab, mischt dasselbe noch feucht mit Bleioxyd, erwärmt mit Wasser oder Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat und macht mit dem Rückstande desselben die Farbenreactionen.

Ein normaler Bierbestandtheil, welcher in seinen Reactionen dem Colchicin ähnelt und auf welchen von Geldern, Dannenberg u. A. aufmerksam gemacht haben, bleibt bei Anwendung der hier empfohlenen Isolirungs- und Reinigungsmethoden ausgeschlossen, kann also zu Irrthümern nicht Anlass geben.

Sollte man durch Chloroform aus saurer Lösung nicht alles Colchicin in Lösung gebracht haben, so würde dasselbe auch aus ammoniakalischer Flüssigkeit in Benzin und Chloroform übergehen.

6. *Kokkelskörner* (Cocculi indici). Petroläther und Benzin nehmen aus dem mit Kokkelskörnern verfälschten Biere nur solche Bestandtheile wie aus reinem Biere auf. Durch Chloroform, noch leichter durch Amylalkohol, wird das Pikrotoxin der Flüssigkeit entzogen, dasselbe hinterbleibt in den meisten Fällen beim Verdunsten der Ausschüttelung so unrein, dass es nicht direct zur Farbenreaction verwendet werden darf. Man kann sich zunächst davon überzeugen, ob durch einen Theil des Rückstandes alkalische Kupferlösung reducirt wird und ob ein anderer Theil des Rückstandes, nachdem er in Wasser gelöst worden, auf Fische giftig wirkt *. Ist dies der Fall, so löst man den Rest des Rückstandes wieder in warmem Wasser, filtrirt, schüttelt wieder mit Chloroform aus und wiederholt dies so oft, bis der Rückstand der Chloroformausschüttelung nach freiwilligem Verdunsten bei Zimmertemperatur krystallinisch erscheint **. Wieder in Alkohol gelöst und langsam verdunstet, muss er dann in langen nadelförmigen Krystallen hinterbleiben, welche sich in conc. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen und welche, wenn man sie mit ca. 5—6 Gewthln. Salpeterpulver innig mengt, dann mit so viel reiner concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, dass gerade eine plastische Masse entsteht, endlich aber Natronlauge (1,3 spec. Gew.) bis zur stark alkalischen Reaction zusetzt, eine ziegelrothe Flüssigkeit liefern. Besser noch modificirt man diese Langley'sche Reaction derart, dass man das Pikrotoxin mit wenig concentrirter Salpetersäure durchfeuchtet, die Säure auf dem Wasserbade verjagt, dann mit recht wenig reiner conc. Schwefelsäure den Rückstand tränkt und endlich Natronlauge zusetzt.

Auch hier sind die Ausschüttelungen aus alkalischer Flüssigkeit nicht für den Nachweis zu verwerthen.

7. *Coloquinten.* Das Colocynthin dieser geht in Petroläther und Benzin nicht über, wird aber durch Chloroform ausgeschüttelt. Es ist äusserst bitter, wird durch

---

* Man nimmt zu diesem Versuche kleine Barsche oder Kaulbarsche von 4—5 g Schwere, welche schon einige Tage in Gefangenschaft waren und während dieser Zeit keine Zeichen von Krankheiten erkennen liessen. 0,01 g Pikrotoxin, in 1 l Wasser gelöst, tödtet sie in der Regel in $2\frac{1}{2}$—3 Stunden, 0,006 in ca. 6 Stunden.

** Vor dem Ausschütteln mit Chloroform kann man die Wasserlösungen dialysiren.

Gerbsäure aus seiner Wasserlösung gefällt, wirkt auf alkalische Kupferlösung reducirend und löst sich in conc. Schwefelsäure roth, in FRÖHDE's Reagens (0,01 g Natriummolybdat in 1 ccm reiner conc. Schwefelsäure gelöst) violet. Letztere Reactionen gelingen aber nur dann, wenn man das Colocynthin durch mehrmaliges Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln mit Chloroform gereinigt hat.

8. *Weidenrinde.* Das Salicin, welches in manchen Weidenrinden vorkommt, lässt sich durch Petroläther, Benzin, Chloroform nicht gut, wohl aber durch Amylalkohol aus sauren Auszügen gewinnen. Es entwickelt beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1:4) den Geruch der salicyligen Säure. In conc. Salpetersäure soll es sich roth, in FRÖHDE's Reagens violetroth lösen. Beide Reactionen aber gelingen nur dann, wenn das Salicin sehr rein ist, was selbst durch mehrmaliges Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln der filtrirten Lösungen mit Amylalkohol schwer zu erreichen ist.

9. *Strychnin* wird nicht der sauren, sondern erst der ammoniakalisch gemachten Lösung entzogen, und zwar in geringer Menge durch Petroläther, leichter durch Benzin und Chloroform. Zum Nachweise des Alkaloides verwendet man namentlich die bekannte Reaction desselben gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat (besser Ceroxyd). Auch

10. *Atropin* und

11. *Hyoscyamin* werden erst aus ammoniakalischer Lösung, und zwar durch Benzin und Chloroform ausgeschüttelt. Sie werden durch die meisten Gruppenreagentien für Alkaloide gefällt, müssen aber, da gute Farbenreactionen fehlen, durch physiologische Versuche constatirt werden.

Auch gewisse bittere Bestandtheile des *Capsicum annuum*, der *Daphne Mezereum*, des *Cnicus benedictus* und der *Erythraea Centaureum* lassen sich durch Ausschüttelung aus (saurer) Lösung durch Benzin und Chloroform gewinnen. Da aber Verfälschungen des Bieres mit ihnen wohl kaum in Praxi vorkommen dürften, so mag hier nur das Factum constatirt, im Uebrigen aber auf die citirte Abhandlung DRAGENDORFF's im Arch. für Pharm. verwiesen werden.

Nicht sicher nachzuweisen sind auf dem bezeichneten Wege die Bitterstoffe der Aloë und Gentiana, weil sie entweder schon durch basisches Bleiacetat aus der Flüssigkeit entfernt wurden oder nicht in die zum Ausschütteln angewendeten Flüssigkeiten übergehen. Man modificirt das Verfahren, wenn man

12. *Aloë* nachweisen will, derart, dass man bei der Vorbereitung des Bieres nur mit neutralem Bleiacetat behandelt und später mit Amylalkohol ausschüttelt. Nach Verdunstung der Amylalkoholausschüttelung muss ein Rückstand bleiben, welcher den charakteristischen Aloëgeschmack zeigt, mit Bromchromkalium, basischem Bleiacetat und salpetersaurem Quecksilberoxydul Niederschläge liefert, alkalische Kupferlösung und Goldlösung beim Erwärmen reducirt. Gerbsäure muss ihn gleichfalls fällen, im Ueberschusse zugesetzt, aber den Niederschlag theilweise wieder lösen. Kocht man einen Theil des Rückstandes mit conc. Salpetersäure, welche letztere im Dampfbade später wieder verjagt wird, so bleibt eine Masse, welche, mit Kalilauge und Cyankalium erwärmt, blutrothe Färbung annimmt*.

13. *Enzian.* Auch hier wird bei der Vorbereitung eine Fällung mit neutralem Bleiacetat vorgenommen, filtrirt und aus dem Filtrate dann mit der gerade nöthigen

---

* Das nach diesem Verfahren bearbeitete normale Bier giebt an Amylalkohol eine Masse ab, welche durch Gerbsäure gefällt wird, ohne dass der Niederschlag durch einen Ueberschuss derselben wieder gelöst wird. Auch mit Quecksilberoxydulnitrat wird sie gefällt, während sie die übrigen Reactionen der Aloëbestandtheile nicht theilt. Ueber den Nachweis von Aloë siehe auch BORNTRÄGER in der Ztschr. anal. Chem. **19.** 165 und DRAGENDORFF, Ermittelung von Giften. *2. Aufl. 144.*

Menge von Schwefelsäure der Bleiüberschuss entfernt. Man verdunstet zur Syrupconsistenz, unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Aus dem neutralisirten Dialysate wird nochmals durch neutralisirtes Bleiacetat alles dadurch Fällbare niedergeschlagen, filtrirt, das Filtrat mit basischem Bleiacetat und Ammoniak versetzt und dadurch das Enzianbitter gefällt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit wird mit Benzin oder Chloroform ausgeschüttelt. Das durch diese isolirte Enzianbitter muss sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid braun färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden. Ein Niederschlag kann erfolgen, wenn noch Reste von normalen Bierbestandtheilen vorhanden sind, deren Eisenverbindung abfiltrirt werden muss. Enzianbitter reducirt ammoniakalisches Silber- und alkalische Kupferlösung. Es wird durch Brombromkalium und Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphormolybdänsäure gefällt, durch Sublimat und Kaliumquecksilberjodid getrübt.

14. *Pikrinsäure* wird zum Theil durch basisches Bleiacetat niedergeschlagen und lässt sich auch aus der bei Anwendung obiger Methode resultirenden wässerigen Flüssigkeit nicht immer sicher mittels Petroläther, Benzin und Chloroform ausschütteln. Die Säure verhält sich in den hier vorliegenden Lösungen gegen die zum Ausschütteln benutzten Flüssigkeiten anders wie in Lösung mit reinem Wasser. Aus dem Grunde räth DRAGENDORFF bei der obigen Untersuchung auf Quassia etc. nur im Auge zu haben, dass sich möglicher Weise Anzeichen für Pikrinsäure finden lassen. Als solche bezeichnet er gelbe Farbe und bitteren Geschmack des vom Bleisulfat abfiltrirten Fluidums, sowie des Rückstandes der Ausschüttelungen mit Petroläther, Benzin etc. Sollte in letzteren wirklich Pikrinsäure vorliegen, so wird auch wohl ein Theil des Rückstandes krystallinisch sein und, in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Kalilauge und etwas Cyankalium gekocht, eine rothbraune Lösung von Isopurpursäure liefern.

H. BRUNNER hat empfohlen, zum Nachweise der Pikrinsäure mit dem mit Salzsäure angesäuerten Biere entfettete Wolle 24 Stunden zu digeriren, diese dann mit destillirtem Wasser auszuwaschen und ihr die Pikrinsäure wieder durch Ammoniakflüssigkeit zu entziehen. Der letztere Auszug wird im Wasserbade concentrirt, später mit etwas Cyankalium versetzt und ausgetrocknet. Auch hier muss ein dunkel blutrother, in Wasser löslicher Rückstand von Isopurpursäure bleiben. FLECK räth dagegen, das Bier (500 ccm) zur Syrupconsistenz zu bringen, den Rückstand mit 10 Raumthln. absoluten Alkohols zu versetzen, den abfiltrirten Niederschlag gut mit Alkohol auszuwaschen, Filtrat und Waschalkohol zu verdunsten und aus dem hier bleibenden Rückstande die Säure durch Auskochen mit Wasser, aus dem Verdunstungs-Residuum dieser Lösung aber durch Aether zu extrahiren. Die so erhaltene Pikrinsäure kann, nachdem sie auch aus reinem Chloroform oder Benzin umkrystallisirt wurde, gewogen und später zu der schon erwähnten Isopurpursäurereaction verbraucht werden.

Nach obigen Methoden lassen sich in je 1 l Bier nachweisen: 0,25 g Wermuthkraut, 4 g ungetrocknetes Ledum palustre, 4 g Menyanthes trifoliata, 1 g Quassia, 4 g Semen Colchici, 8 g Cocculi indici, 1 g Coloquintenmark, 5 g Weidenrinde (0,05 g Salicin), 0,00002 g Strychnin, 0,0005 g Atropin, Daturin oder Hyoscyamin, 5 g Cnicus benedictus, 4 g Erythraea Centaureum, 5 g Cortex Mezerei, 0,25 g Capsicum annuum, 0,25 g Aloë, 6 g Enzianwurzel, 0,003 g Pikrinsäure (BRUNNER),

Für fast alle genannten Hopfensurrogate ist es durch Versuche von DRAGENDORFF *und* MEYKE bewiesen, dass sie, bevor die Gährung eingeleitet wird, der *Würze zugesetzt werden* können, ohne dass ihre Zersetzung während der Gährung

eintritt, demnach ohne dass ihre Nachweisbarkeit beeinträchtigt wäre. (Pharmac. Ztschr. für Russl. **20.** 42—49 und 67—71. 18. u. 25. Jan. Dorpat.)

Kleine Mittheilungen.

Kochen und Heizen mit Leuchtgas, von A. Buhe. (Schluss aus Nr. 16.) Die nachträglich vorgenommene Bräunung der Sauce und des Fleisches kann das Fehlende nicht gut machen. Ein weiterer Nachtheil des Apparates ist der, dass die Reinigung seiner vielen Weissblechgefässe ganz bedeutend mehr Arbeit erfordert als die von emaillirten Schmiede- und Gusseisentöpfen. Ein Weissblechgefäss ist nicht nur einfach abzuwaschen, es muss gut aus- und blankgeputzt, wenigstens abgescheuert werden.

Aehnlich wie beim Kochen, ist auch beim Schmoren des Fleisches die leicht regulirbare Gasflamme sehr angenehm und ökonomisch. Am besten bedient man sich dazu des irdenen Topfes oder besser des Kunze'schen Schnellbraters. Letzterer ist bekanntlich ein Blechtopf mit Doppelboden, welcher letzterer, um das Anbrennen zu verhüten, mit Asbest ausgefüllt ist.

Das Braten mit Gas ist unter anderem in der Art ausgeführt, dass das Gasfeuer, ähnlich wie bei den gewöhnlichen Bratöfen unter dem Boden der Bratröhre angebracht, das gewöhnliche Feuer also rein durch das Gasfeuer ersetzt wurde. Diese Methode der Beheizung ist in Bezug auf das Braten selbst nicht unrationell zu nennen, kostet aber meist viel Gas. Infolge dessen hat man den Gasbrenner, der meist die Form einer dreizackigen Gabel hat, in die Bratröhre verlegt und beheizt damit also direct ohne Vermittelung den Boden der Bratpfanne und den Bratraum. Der Effect ist hierbei nicht viel besser geworden, das Fleisch schmort mehr, als es bratet, und der Gasverbrauch ist dadurch auch nicht wesentlich herabgemindert. Das saftigste Fleich, womit nicht gesagt sein soll, den besten kunstgerechten Braten, liefert bekanntlich der Bäcker mit seinem Backofen, wo allseitig, nicht blos von unten, ein sehr hoher Hitzegrad auf das Fleisch zur Einwirkung gelangt. Aehnlich ist es auch bei der Bratröhre der gewöhnlichen Kochmaschine der Fall. Man heizt dieselbe zunächst stark an und bringt hierauf das zu bratende Fleisch hinein. Eine Bratröhre mit innen liegenden Brennerröhren zu einer hohen Temperatur zu bringen, hat deshalb seine grösseren Schwierigkeiten, weil eine nicht unbedeutende Luftzuführung für die Brenner stattfinden muss, wodurch der Bratraum eine Abkühlung erfährt. Selbst vermehrte Gaszuführung kann oft die Temperatur nicht in gewünschter Weise steigern, da hierdurch wieder eine vermehrte Luftzuführung bedingt ist. Diese Methode des Bratens ist deshalb auch nicht als rationell und ökonomisch zu bezeichnen, und man hat daher, vorzüglich in den englischen und französischen Küchen, den Spiessbratofen eingeführt, wo das Fleisch durch unmittelbare Einwirkung der Gasflammen gebraten wird. Man bedient sich dann hierzu der leuchtenden Flammen, die ihres grösseren Strahlungsvermögens wegen ohne grossen Nachtheil in bequemer Entfernung vom Bratenstück angebracht werden können.

Für Petroleumkochapparate hat man die Bratröhre aus ganz dünnem Blech hergestellt, ähnlich wie das Luftbad der Laboratorien, und dieselbe nicht übermässig, sondern für die Bratpfanne knapp gross gemacht. Diese Construction, dahin abgeändert, dass sie mit Gas geheizt würde, wobei die Verbrennungsproducte das Rohr auch noch gut zu umspülen hätten und gegen Abkühlung nach aussen gesichert wären, würde der deutschen Bratmethode mehr Rechnung tragen, und das Braten dann vielleicht auch mit geringem Gasverbrauch ausgeführt werden können.

Ganz ausgezeichnet günstig verwerthet sich das Gas zum Plätten der Wäsche. Das Plätteisen wird hierbei entweder ununterbrochen von innen erhitzt und ist mittels Gummischlauch mit der Gasleitung verbunden, oder die Erhitzung erfolgt von aussen (oder auch durch im Plätteisen liegende Canäle von innen) in intermittirender Weise mittels eines besonderen Wärmeapparates. Man hat Plätteisen in fehlerhaftester Weise innen mit leuchtender Flamme zu erhitzen gesucht, man hat aber auch nichtleuchtende Flammen verwendet. Letztere Beheizung ist indess wieder in den meisten Fällen so mangelhaft ausgeführt, dass sie fast ebenso wie die leuchtenden Flammen das Gas unter ganz unangenehmen Geruch und natürlich in unvortheilhaftester Weise zur Verbrennung bringen. Der Fehler bei diesen letzten Plätten mit Luftzuführung liegt darin, dass das Zuführungsrohr für das Gasluftgemisch und das in der Plätte selbst liegende Beheizungsrohr meist viel zu klein gewählt sind; letzteres Rohr hat meist $^1/_4$ Zoll Durchmesser, muss aber wenigstens den vierfachen Querschnitt haben, also $^1/_2$ Zoll weit sein. Auch sind die Lufteinlassöffnungen meist zu klein, und die Flammlöcher im Heizrohr, anstatt versetzt, oft einander gegenüberliegend angeordnet, so dass die weitere Luftzuführung schwer ermöglicht ist. Der Gasverbrauch dieser Plätten ist durchschnittlich bei mittelstarker angefeuchteter Wäsche 133 l pro Stunde, also fast $^1/_3$ weniger als der Consum der gewöhnlichen Argandflamme, und plättet es sich mit der sehr leichten *an der Plättfläche stets* spiegelblanken Plätte sehr gut. Die Kosten bei 14 Pfg.

Gaspreis würden stündlich 1,86 Pfg. betragen. Die Plätte hat den einzigen Nachtheil, dass in dem Raume, wo geplättet werden soll, eine Gasleitung vorhanden sein muss. Bei ihrer Verwendung wird häufig der Fehler gemacht, dass man dazu schlechten riechenden Gummischlauch verwendet. Ausser der Schlauchplätte findet man die Bügelplätte oder das Bügeleisen im Gebrauch. Diese Art Plätte ist schwer construirt, um eine Menge Wärme aufspeichern zu können und nicht zu oft wechseln zu müssen. Es plättet sich infolge dessen auch nicht so leicht damit als mit der Schlauchplätte, vorzüglich wenn die Erwärmung an der Plättfläche vorgenommen wird, weil letztere dann unmöglich gut glatt erhalten werden kann. Diese Bügelplätten müssen, wie die gewöhnlichen Plätten, stets überhitzt werden und halten dann doch nur 6—8 Minuten aus. Der Gasverbrauch ist erklärlicher Weise stärker als bei der Schlauchplätte und beträgt stündlich ca. 160 l, so dass die Geldausgabe bei einem Gaspreis von 14 Pfg. sich stündlich auf $2^1/_4$ Pfg. beläuft.

Die Gaskaffeeröster mit cylinderischer Trommel, $^1/_2$—$^3/_4$ Pfd. Kaffee fassend, und andere ähnliche Constructionen bieten gegenüber den alten Apparaten viel Annehmlichkeit. Die Kaffeebohne wird in denselben nicht nur schneller, sondern auch gleichmässiger geröstet, und ein Anbrennen derselben ist bei Verwendung des Gases als Heizmaterial nicht so leicht zu befürchten. Zum Rösten von $^1/_2$ Pfd. Kaffee werden ca. 58 l Gas und 15 Minuten Zeit gebraucht. Bei grösseren Gewichtsmengen Kaffee, 25—30 Pfd., wie sie Kaufleute in Colonialwaaren und Kaffeehausbesitzer rösten, rechnet man pro Pfund Kaffee ca. 44 l Gas und ca. 28 Minuten Zeit. In Kaffeebrennereien, wo 90—95 Pfd. auf einmal geröstet werden, was dann ca. 1 Stunde 10 Minuten Zeit erfordert, stellt sich der Gasverbrauch noch geringer, 40—43 l pro Pfund Kaffee.

Die gewöhnlichen Handgaskocher mit einem oder zwei Brennern (Doppelbrenner) und auch die Zwei- und Dreilochbrenner für grössere Küchen und Restaurationen haben sich seit längerer Zeit schon vielseitig eingeführt und werden als Aushülfe neben der gewöhnlichen Kochmaschine oft selbst bei sehr mangelhafter Brennerconstruction sehr gern benutzt. Nicht so ist es mit den Gaskochherden. Der Grund mag theilweise darin liegen, dass dieselben in der Anschaffung und auch der Benutzung (wenn keine niedrigeren Kochgaspreise gewährt werden) sich noch etwas theuer stellen und weiter darin, dass sie den Gewohnheiten und der Kochweise des deutschen Publicums nicht genügend Rechnung tragen. Die deutschen Gaskochherde sind meist Nachbildungen französicher oder englischer Herde oder Combinationen aus beiden. Wie die Küche eines jeden Volkes national ausgeprägt und eigenartig ist, so wird es mehr oder weniger auch der Kochapparat sein müssen, und wird dies beachtet, wobei man immerhin die Gelegenheit benutzen kann, manch alten Küchenzopf abzuschneiden, so wird die Einführung der Gaskochherde keine Schwierigkeiten mehr verursachen. Während des Kochens und Abwaschens beheizen die einzelnen Brenner und die Wasserblase die Küche mehr als genügend und später ist durch eine besondere Heizung leicht und ohne wesentliche Kosten eine Temperatur herzustellen, welche genügen wird, den Aufenthalt darin durchaus nicht unangenehm zu machen. (D. Ind.-Ztg.; Ind.-Bl. **18.** 41 bis 42. 50—51. 59—60. Febr.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 20. **Chemisches Central-Blatt.** 18. Mai 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Lothar Meyer, *Verdampfung ohne Schmelzung.* Vf. zeigte durch eine Wiederholung des Carnelley'schen Versuches, dass, entgegen der Angabe des letzteren, Eis auch im luftleeren Raume durch Zuführung von Wärme nicht über den Schmelzpunkt erhitzt werden kann. (Ber. Chem. Ges. **14.** 718—22. 11. April. [17. März.] Tübingen.)

H. Kayser, Ueber die *Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur.* (Wied. Ann. **12.** 526—38. Mitte März.)

P. Chappuis, Ueber die *Absorption der Kohlensäure durch Holzkohle und deren Abhängigkeit von Druck und Temperatur.* (Wied. Ann. **12.** 161—80. Mitte Febr.)

L. Cailletet und **P. Hautefeuille,** Untersuchungen über die *Aenderungen des Zustandes innerhalb der kritischen Temperatur.* Die Einführung des Begriffes der kritischen Temperatur durch Andrews gestattet eine sehr genaue Unterscheidung von Dampf und Gas, und was noch wichtiger ist, sie zeigt, dass ein Dampf oberhalb einer gewissen Temperatur zu einem incoërciblen Gase werden, und ein Gas unterhalb einer bestimmten Temperatur, welche von seiner Natur abhängt, sich wie ein Dampf verhalten kann, insofern seine Tension nicht über einen gewissen Werth erhöht werden kann, ohne dass Condensation eintritt. Aber in der Nähe des kritischen Punktes beobachtet man für geringe Temperaturänderungen Erscheinungen, welche Andrews veranlasst haben, den gasförmigen und flüssigen Zustand als zwei entfernte Arten desselben Zustandes anzusehen, die durch eine continuirliche Reihe von Veränderungen in einander übergehen können. Es ist in der That unmöglich, anzugeben, in welchem Zustande die Materie sich befindet, welche die beweglichen und wogenden Streifen bildet, die sich über dem Quecksilber zeigen, wenn man in der Nähe des kritischen Punktes arbeitet (in dem bekannten Apparate, welchen Cailletet zur Verdichtung der Gase benutzt hat). Eine langsame Erniedrigung des Druckes gestattet oft, sich zu überzeugen, ob eine Röhre mit einem Gase oder einer Flüssigkeit gefüllt ist, denn im letzteren Falle entstehen im Allgemeinen Wolken und flüssige Tropfen; allein dieses Verfahren giebt doch keinen Aufschluss über die Natur dieser Streifen. Die Vff. haben hierüber Aufklärung zu erlangen versucht, indem sie der durch Condensation des Gases entstehenden Flüssigkeit eine künstliche Färbung ertheilten.

Jod und Ozon machen es möglich, die flüssige Kohlensäure zu färben, aber das Jod greift das Quecksilber rasch an, und die Eigenschaften des Ozons eignen sich nicht für das Studium der Zustandsänderungen in der Nähe des kritischen Punktes der Kohlensäure. Es musste daher eine nicht gasförmige färbende Substanz aufgesucht werden, damit das Gas farblos bleibe und sich auf diese Weise immer von der Flüssigkeit unterscheiden lasse. Als geeignet hierzu erwies sich das blaue Galbanumöl. Ein Tropfen davon in die Condensationsröhre gebracht, genügt, um die flüssige Kohlensäure deutlich blau zu färben. Die Färbung, die zuerst im unteren Theile der Röhre, welche die flüssige Kohlensäure enthält, intensiver ist als oben, wird nach einiger Zeit gleichförmig, und dann ist eine partielle *oder totale Aenderung* des Zustandes leicht zu beobachten, denn die Flüs-

sigkeit hinterlässt, sobald sie verdampft, an der Wand der Röhre die färbende Substanz in Form blauer Tropfen oder eines auf der Flüssigkeit verbleibenden gefärbten Schleiers, oder wird endlich auf dem Quecksilber sichtbar, wenn die Flüssigkeit ganz verdampft ist. Als man in dieser Weise eine mit gefärbter flüssiger Kohlensäure gefüllte Röhre auf 31° (den kritischen Punkt der Kohlensäure) erhitzte, zeigten sich auf der inneren Wand der Röhre kleine dunkelblaue Tröpfchen. Dies ist ein untrügliches Zeichen der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels des gefärbten Oeles, d. h. der Kohlensäure. In der Nähe des kritischen Punktes muss man eine grosse Aufmerksamkeit anwenden, um der Erscheinung genau zu folgen. Es bleibt zuerst auf dem Quecksilber eine flüssige blaue Schicht, über welcher man gefärbte Tröpfchen sieht, die sich bewegen, indem sie sich auf der Oberfläche des Glases verbreiten durch abwechselnde Vergrösserung und Verkleinerung ihres Volumens. Hieraus geht hervor, dass die Streifen wahrscheinlich die Folge einer wahren Condensation sind, welche successive an verschiedenen Punkten der Röhre eintritt. Die Streifen lösen das Galbanumöl, bestehen also aus flüssiger Kohlensäure.

Cailletet hat beobachtet (**80**. 145), dass in einer Röhre, welche ein Gas und einen verflüssigten Dampf enthält, die Trennungsschicht zwischen Flüssigkeit und Gas verschwindet, sobald man den Druck über eine gewisse Grenze verstärkt. Es ist dann, selbst durch eine sehr vorsichtige Druckverminderung, schwer zu entscheiden, ob das Verschwinden der trennenden Schicht die Folge einer vollkommenen Condensation oder einer vollkommenen Verdampfung der Substanz ist. Färbt man die Kohlensäure, so lässt sich zeigen, dass die flüssige Substanz ihren Gaszustand annimmt, wenn man in Röhren arbeitet, die nicht sehr capillar sind, denn ein Gemenge, welches man bei constanter Temperatur comprimirt, hinterlässt beim Drucke, der dem Verschwinden des Meniscus entspricht, die färbende Substanz, gerade so, wie es reine flüssige Kohlensäure thut, wenn man sie über 31° erwärmt.

Ein Versuch, welcher bei 15° mit einem Gemenge von 5 Volumen Kohlensäure und 1 Volum Luft ausgeführt wurde, liess Folgendes beobachten. In dem Momente, in welchem man den Druck genau um so viel vermehrte, um das Verschwinden des farblosen Meniscus hervorzubringen, sah man das blaue Oel, welches die unteren Schichten der condensirten Kohlensäure in dem Capillarrohre färbte, einen zähen Ueberzug bilden, welcher langsam auf das Quecksilber herabsank und die flüssigen Streifen, welche man beobachtet, wenn man die flüssige Kohlensäure langsam auf ihren kritischen Punkt bringt, traten in Form einer Welle auf, welche von der Flüssigkeit ausging und bis zum obersten Punkte der Röhre stieg, indem sie den blassblau gefärbten Ring vor sich hertrieb. Von jetzt ab enthielt die Röhre nur noch ein homogenes Gasgemenge, welches bei der Erniedrigung der Temperatur, ebenso wie bei Verminderung des Druckes Zeichen von Liquefaction gab.

Die Aehnlichkeit zwischen den Erscheinungen, welche bei dem Verschwinden des Meniscus durch Compression unter Aenderung des Zustandes bei der kritischen Temperatur auftreten, ist hiernach vollständig. (C. r. **92**. 840—43. [4.*] April. Paris.)

J. Landauer, Zur Kenntniss der *Absorptionsspectra:* Chrysoïdin und verwandte Azofarbstoffe. Vf. giebt die Absorptionsspectra von folgenden Verbindungen:

Amidoazobenzol, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right.$ Dimethylamidoazobenzol, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_5\end{matrix}\right.$;

Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4.N(CH_3)_2\\C_6H_4.SO_3H\end{matrix}\right.$;

Diamidoazobenzol (Chrysoïdin), $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_3.(NH_2)_2\\C_6H_5\end{matrix}\right.$;

Diamidoazobenzolsulfosäure, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_3.(NH_2)_2\\C_6H_4.SO_3H\end{matrix}\right.$;

Triamidoazobenzol, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_3.(NH_2)_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right.$; Amidoazonaphtalin, $N_2\left\{\begin{matrix}C_{10}H_6.NH_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right.$;

Azobenzol - Diamidotoluol, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_2.CH_3.(NH_2)_2\end{matrix}\right.$;

o-Azotoluol-Diamidobenzol, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\C_6H_3.(NH_2)_2\end{matrix}\right.$;

o-Azotoluol-Diamidotoluol, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\C_6H_2.CH_3(NH_2)_2\end{matrix}\right.$;

p-Azotoluol-Diamidobenzol, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\C_6H_3.(NH_2)_2\end{matrix}\right.$;

p-Azotoluol-Diamidobenzol, $N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\C_6H_2.CH_3.(NH_2)_2\end{matrix}\right.$;

Die Untersuchung geschah in der Weise, dass die Substanz in Alkohol gelöst (die Sulfosäuren in Wasser) und die Lösung so weit verdünnt wurde, dass bei Benutzung des BUNSEN'schen Hohlprismas die dünnste Schicht eine schwache Absorption erkennen liess. Es wurden dann 4—6 verschieden dicke Schichten beobachtet, darauf wurde Salzsäure zugesetzt und von Neuem untersucht. Von den erhaltenen Zeichnungen wurden jedes Mal zwei ausgewählt zur Veranschaulichung der Absorption einer dünnen und dicken Schicht. Als Spectroskop diente ein geradsichtiges von BROWNING mit Scala und Vergleichsprisma; als Lichtquelle eine helle Petroleumflamme.

Der Vf. giebt eine graphische Darstellung seiner Resultate, woraus hervorgeht, dass alle Körper ziemlich gleichmässig die blauen Strahlen absorbiren und dass in demselben Maasse wie durch Einwirkung von Säure mehr in's Rothe gehende Lösungen entstehen, die Absorption mehr auf den grünen Theil des Spectrums übergeht. Ein bemerkenswerther Unterschied unter den verschiedenen Chrysoïdinen liess sich durch das Spectroskop nicht nachweisen. Auffallend ist, dass bei den Verbindungen Dimethylamidoazobenzol und Dimethylamidoazobenzolsulfosäure, in deren Amidogruppe der Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, nach Zusatz von Säure ein Spectrum beobachtet wurde, das sich wesentlich von den übrigen Spectren unterscheidet. (Ber. Chem. Ges. **14**. 391—94. 14. März. [Febr.] Braunschweig.)

Th. Thomsen, H. LANDOLT's *Bemerkungen zu meinen Abhandlungen über das optische Drehungsvermögen.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 807—13. 11. April. [14. März.] Kopenhagen.)

F. Streintz, Ueber die durch Entladung von Leydener Flaschen hervorgerufene *Zersetzung des Wassers an Platinelektroden.* Es ist eine bekannte Erscheinung, dass eine Leydener Flasche, deren Belegungen mit in Wasser tauchenden Drähten verbunden werden, Zersetzung desselben durch Entwickelung von Knallgas an beiden Elektroden hervorruft. RIESS nimmt an, dass diese Zersetzung keine elektrische ist, sondern ihren Grund in der Erhitzung der Elektroden hat.

Mit Hülfe des Quadrantenelektrometers untersucht der Vf. die durch den Entladungsschlag einer Leydener Batterie entstandene Potentialdifferenz an Platinelektroden, welche sich in mit Schwefelsäure versetztem Wasser befinden, indem er die Entladung durch Einschaltung eines sehr grossen aus destillirtem Wasser bestehenden Widerstandes modificirt.

Bei der Untersuchung der elektromotorischen Kraft der Zersetzungszelle mit besonders kleinen Elektroden, welche von Entladungsströmen durchflossen und dann sich selbst überlassen waren, zeigte sich eine auffallende Umkehrung der elektromotorischen Kraft, die aber nur dann zu beobachten war, wenn die Entladungen, welche nach einander in gleicher Richtung die Zersetzungszelle passirt hatten, eine bestimmte Anzahl nicht überschritten.

Diese Erscheinung veranlasste den Vf., auch bei galvanischen Strömen von kurzer Dauer die mit der Zeit eintretende Veränderung der elektromotorischen Kraft der einseitigen Polarisation Pt | H + Pt zu untersuchen. Es stellte sich auch hier schon nach Verlauf weniger Minuten eine Umkehrung im elektrischen Verhalten der mit H_2 bedeckten Elektrode heraus, welche Umkehrung der Vf. damit erklärt, dass sich Platin, welches keinen freien Wasserstoff (H + Pt), sondern nur occludirten (HPt) enthält, elektromotorisch negativ gegen reines Platin verhalte.

Die weitere Beobachtung, dass eine vollständig polarisirte Zelle, deren eine Elektrode durch einen sehr kurze Zeit dauernden galvanischen Strom mit H_2, deren andere mit O bedeckt wurde, eine Umkehrung der Potentialdifferenz nicht zulasse, führte zu dem Resultate, dass die durch Batterieentladungen entstandene Zersetzung als das Product einer galvanischen Polarisation und einer sich daran schliessenden (thermischen?) Entwickelung von Knallgas an beiden Elektroden angesehen werden könne.

Was die bei der Untersuchung angewendeten Methoden und die quantitativen Resultate anbelangt, so muss auf die Abhandlung selbst verwiesen werden. (Wien. Anz. 1881. 67—68. [17.*] März. Dresden.)

4. Organische Chemie.

Louis Henry, Ueber *Diallylenbromid,* C_6H_7Br. Wie früher gezeigt, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Diallyldibromid, $C_6H_8Br_2$, das Dipropargyl, zuvor aber bildet sich unter Entziehung von blos 1 Mol. HBr das Diallylenbromid. Dieses ist ein Zwischenproduct, aus dem dann erst das Dipropargyl entsteht. (Ber. Chem. Ges. **14**. 400—1. 14. März. 12. Febr. Laurain.)

Louis Henry, Ueber das *Dipropargyl.* Vf. stellte dar: das Dipropargyltetrajodid, $C_6H_6J_4$, und das Dipropargyloctobromid, $C_6H_6Br_8$. (Ber. Chem. Ges. **14**. 399. 14. März. [12. Febr.] Laurain.)

Louis Henry, Ueber die *Reinigung des Dipropargyls*. Vf. bereitete zuerst die Kupferlösung; diese wurde gereinigt, getrocknet und mit conc. Salzsäure destillirt. Hierbei erhält man einen festen Kohlenwasserstoff, der unter 100° schmilzt und ohne Zweifel ein Polymeres des Dipropargyls ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 401—3. 14. März. [12. Febr.] Laurain.)

Louis Henry, Ueber die *Darstellung von Allyljodid*. Bei dieser Darstellung durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Glycerin entwickeln sich stechende Dämpfe, welche man für Akroleïn halten könnte, die aber in der That *Allylalkohol* sind. Das Auftreten desselben berechtigt den Vf. zu der Annahme, dass bei der Reaction zuerst eine unvollständige Aetherification des Glycerins stattfindet, wobei nur Dijodhydrin, $C_3H_5(OH)J_2$, entsteht, welches sich in Allylalkohol und Jod spaltet, und dass hierauf der Allylalkohol durch Jod und Phosphor in Allyljodid umgesetzt wird. (Ber. Chem. Ges. **14.** 403. 14. März. [12. Febr.] Laurain.)

L. Haitinger, Ueber *Nitroolefine*. Der Verf. führt zunächst seine früheren Untersuchungen über das Nitrobutylen weiter aus, indem er die Darstellung desselben aus Isobutylen, sowie dessen Zersetzung durch Salzsäure genauer studirt hat. Weiter berichtet er über die bei der Nitrirung des Isobutylens beobachtete Bildung eines Körpers, $C_4H_6(NO_2)_2$, und die Darstellung von Nitroamylen, $C_5H_9NO_2$, aus Dimethyläthylcarbinol und Salpetersäure. Das Nitroamylen ist ein bei 166—70° siedendes Oel von ähnlichen Eigenschaften wie das Nitrobutylen. Es zerfällt durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in Nitroäthan und ein Keton; mit Salzsäure liefert es Ammoniak und Essigsäure. Die Versuche, vom Aethylen mittels Salpetersäure zu einem Nitroäthylen zu gelangen, ergaben ein negatives Resultat. (Wiener Anz. 1881. 96. [7.*] April. Wien, LIEBEN's Laborat.)

J. B. Heindl, Ueber die *krystallinischen Verbindungen von Chlorcalcium mit Alkoholen*. Der Vf. findet die über die Zusammensetzung der aus Chlorcalcium und Aethylalkohol entstehenden krystallinischen Verbindungen vorliegenden älteren Angaben von GRAHAM und von CHODNEW nicht bestätigt, sondern gelangt für diesen Körper und in ähnlicher Weise für die aus Isobutylalkohol und Gährungsamylalkohol dargestellten analogen Verbindungen zu den Formeln: $CaCl_2 + 3C_2H_6O$, $CaCl_2 + 3C_4H_{10}O$, $CaCl_2 + 3C_5H_{12}O$. Alle diese Verbindungen sind in hohem Grade hygroskopisch und müssen während der Bereitung und Aufbewahrung sorgfältig vor der atmosphärischen Feuchtigkeit geschützt werden. (Wien. Anz. 1881. 61; Monatsh. **2.** 200—21. [10.*] März. Wien, LIEB. Labor.)

A. Müntz, Vorkommen von *Alkohol im Boden, in den Wässern und in der Atmosphäre*. Vf. hat die Jodoformreaction benutzt, um die Verbreitung des Alkohols in der Natur aufzusuchen. Seit mehr als 4 Jahren hat er diese Methode der Untersuchung angewendet auf die Wässer der Flüsse, der Quellen, auf das Meerwasser, das Regenwasser und den Schnee, und fand ganz constant und scharf, dass in all' diesen Wässern eine neutrale Substanz vorhanden ist, die flüchtiger als Wasser, beim Behandeln mit Jod und Natroncarbonat Jodoform giebt. Nur sehr reines Quellwasser hat negative Resultate gegeben. Durch Controlversuche mit Wasser, das durch vorangegangenes Kochen von allen flüchtigeren Bestandtheilen befreit war, überzeugte er sich, dass die Apparate, die Operationsmethode und die Reagentien niemals Jodoform geben; dieses muss daher aus den untersuchten Flüssigkeiten abstammen.

Der Alkohol präexistirt im Regen- und Schneewasser; denn wenn man grosse Regenmesser benutzt, die es ermöglichen, in wenig Minuten eine für den Versuch hinreichende Menge Wasser zu erhalten, und wenn man sofort destillirt, so erhält man eben so viel, wenn nicht noch mehr Jodoform, als mit Regenwasser, das einige Stunden gestanden. Und nicht blos in bevölkerten Mittelpunkten, wie Paris, geben die Niederschlagswasser Alkohol, sondern auch auf dem Lande wurden dieselben Resultate erhalten. Die Menge des Alkohols in den Meteorwässern lässt sich freilich nicht dosiren; aber durch Vergleichung der Reaction mit der, welche sehr starke Verdünnungen von Alkohol geben, konnte festgestellt werden, dass das Seine-Wasser und das Regenwasser etwa 1 g Alkohol im Cubikmeter enthalten. Schnee und kalte Regen scheinen etwas mehr zu enthalten, das Meerwasser hingegen ist nur wenig verschieden.

Da der Alkohol im Regenwasser enthalten ist, muss man seine Gegenwart im Dampfzustande auch in der Luft annehmen, und es scheint, dass diese Substanz, wenigstens theilweise, den Kohlenwasserstoff-Bestandtheil ausmacht, den die Untersuchungen von DE SAUSSURE und BOUSSINGAULT in der Atmosphäre erkannten.

Diese weite Verbreitung des Alkohols in der Natur erklärt sich leicht. Die Oberfläche der Erde und die Tiefe der Meere enthalten reichlich organische Substanzen, die sich unaufhörlich zersetzen; und der Alkohol ist eins von diesen Zersetzungsproducten. Wenn diese Erklärung richtig ist, muss man erwarten, dass man im Boden diese Sub-

stanz in beträchtlichen Mengen antreffen werde. Und in der That hat der Versuch dies bestätigt; in Gartenerde und überhaupt in den Erden, die an organischen Substanzen reich sind, wurden so grosse Mengen Alkohol gefunden, dass man ihn extrahiren und seine wesentlichsten Eigenschaften nachweisen konnte.

Freilich giebt es noch andere Substanzen, welche neutral, flüchtiger als Wasser sind und Jodoform geben ausser dem Alkohol, nämlich Aether, Methylalkohol etc. Aber von allen diesen Substanzen bildet sich der gewöhnliche oder Aethylalkohol allein in der Natur in grösseren Mengen, und seine Gegenwart im Boden ist ja sicher nachgewiesen. Es ist daher klar, dass der Alkohol sich reichlich an der Oberfläche der Erde bildet, im Boden sowohl, wie in der Meerestiefe, durch die Zersetzung der organischen Substanzen, und dass er nach den Gesetzen der Dampfspannung sich in die Atmosphäre verbreitet, aus welcher er mit den Meteorwässern ausgeschieden wird. (C. r. **92.** 499. [7.*] März; Naturf. **14.** 162—33. 23. April.)

Louis Henry, Ueber den *Bromallylalkohol,* C_3H_4Br,OH. Derselbe wurde durch Erhitzen von Bromallylbromid (Epidibromhydrin) mit seinem dreifachen Volum Wasser auf 130° erhalten. Das hierzu benutzte Bromallylbromid stellte Vf. durch Einwirkung von Natrium auf Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, nach dem Verfahren von Tollens dar. Der Siedepunkt dieses Körpers (142°), der niedrigste von den zwei Isomeren, berechtigt zu der Formel $CH_2{=}CBr{-}CH_2Br$. Der Bromallylalkohol, den man daraus erhält, siedet bei 152° unter 776 mm, er entspricht also wahrscheinlich der Formel $CH_2.CBr{=}CH_2OH$. Mit wässerigem Kali behandelt, liefert er leicht den Propargylalkohol.

Vf. bemerkt hierbei, dass sich beim Destilliren des Tribromhydrins über gepulvertem Aetznatron beträchtliche Mengen von *Propargylbromid,* C_3H_3Br, bilden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 404—5. 14. März. [12. Febr.] Laurain.)

A. Etard, Ueber die Einwirkung von *Salmiak auf Glycerin.* In der Absicht, das Alkaloïd, welches sich hierbei bildet (S. 245), genauer zu studiren, hat der Vf. die Darstellung desselben von Neuem unternommen. Das rohe Product der Destillation besitzt eine stark saure Reaction. Setzt man Schwefelsäure hinzu, destillirt mit Wasserdämpfen und extrahirt das wässerige Destillat mit Aether, so erhält man ein bei 175° siedendes gechlortes Product, auf welches Vf. bald zurückzukommen hofft. Die Säuren, welche es begleiten, sättigen Kaliumcarbonat unter Aufbrausen, aber die hierbei entstehenden Salze können nicht isolirt werden, da sich die Lösungen nicht unverändert eindampfen lassen; es entstehen hierbei Producte, welche das Auge in der Art wie Akroleïn reizen.

Eine neue Analyse des Alkaloids ergab Zahlen, welche ebenso gut mit der Formel $C_6H_{10}N_2$, als mit der vorher angenommenen C_6H_9NO stimmen, welch letztere die eines Hydroxypicolins war. Durch die nachträgliche Bestimmung des Stickstoffes aber wurde die erstere Formel als definitiv festgestellt. Der Körper $C_6H_{10}N_2$ und das Nicotin sind die beiden einzigen flüssigen Alkaloïde mit Pyridinreactionen, welche man kennt. Der Vf. nennt das Alkaloïd vorläufig *Glykolin.* Er will mit diesem Namen aber keine Andeutung über die noch unbekannte Constitution machen. Die Formeln der schon früher genannten Platin- und Goldsalze sind $C_6H_{10}N_2$, $2HClPtCl_4$ und $C_6H_{10}N_2AuCl_3$. Es wurde ferner dargestellt das salzsaure Glykolin, $C_6H_{10}N_2,HCl$, und das Jodäthylglykolin, $C_6H_{10}N_2(C_2H_5)J$. Letzteres, indem er das Glykolin mit Aethyljodid 1 Stunde lang auf 100° erhitzte. Durch Oxydation mittels Salpetersäure wird das Glykolin, wie bereits angegeben, fast vollständig in Kohlensäure und Cyanwasserstoff umgewandelt. Mit Kaliumpermanganat scheint es andere Producte zu geben. (C. r. **92.** 795—97. [28.*] März. Paris.)

A. Bischoff und **M. Guthzeit,** Ueber *β-Methyläthenyltricarbonsäure.* (Forts. v. S. 23.) (Ber. Chem. Ges. **14.** 614—17. 28. [14.] März. Aschaffenburg.)

Heinrich Beckurts und **Robert Otto,** Studien über das *Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Fettreihe* beim Erhitzen mit Wasser und für sich. Monochloressigsäure zersetzt sich bei längerem Erhitzen seiner wässerigen Lösung in Chlorsilber und Glykolsäure. Wird es in trocknem Zustande auf 70—80° erwärmt, so giebt es Chlorsilber und Glykolid:

$$CH_2Cl{-}COOAg = AgCl + CH_2{-}O{-}CO.$$

Dichloressigsaures Silber giebt beim Kochen in wässeriger Lösung Chlorsilber und Glyoxylsäure neben regenerirter Dichloressigsäure, die beiden letzteren in äquivalenter Menge. *Dibromessigsaures Silber:* Bromsilber, Glyoxylsäure und Dibromessigsäure. — *Trichloressigsaures Silber,* mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser auf 100° erhitzt, giebt Chloroform, Kohlensäure und Kohlenoxyd neben regenerirter Trichloressigsäure. Das trockne Salz zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen mit fast explosionsförmiger Heftigkeit unter Bildung von Chlorsilber, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Trichloressigsäureanhydrid. (Ber. Chem. Ges. **14.** 576—91. 28. [14.] März. Braunschweig.)

Peter Claësson, Ueber *Dithioglykolsäure,* $HOCOCCl_2S—SH_2COCOH$. Die intermediäre Verbindung zwischen Thioglykolsäure und Sulfoessigsäure ist der einfachste Repräsentant einer neuen Reihe von Säuren, von welchen sie die einzige bis jetzt bekannte Verbindung ist. Sie entsteht durch Einwirkung gelinder Oxydationsmittel auf Thioglykolsäure. Dargestellt wurden das saure Kalisalz und das neutrale Bariumsalz, sowie der Aethyläther. (Ber. Chem. Ges. **14.** 409—11. 14. März. [23. Febr.])

Edme Bourgoin, Einwirkung von *Brom auf Malonsäure.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 298—301. März; C.-Bl. 1880. 278.)

Edw. Hjelt, Ueber ein *neutrales Bromid aus Diallylmalonsäure.* Ein solches mit 2 Atomen Brom entstand, wenn man Diallylmalonsäure in Eisessig löste und 2 Mol. Brom einführte, welche vollständig aufgenommen wurden; demnach bildete sich wahrscheinlich zuerst ein Tetrabromid, welches unter HBr-Abspaltung in das Dibromid überging. (Ber. Chem. Ges. **14.** 627—28. 28. [8.] März. Helsingfors.)

G. Schacherl, Ueber eine *neue Methode zur Darstellung von Monobrom- und Dibrombernsteinsäure.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäureäthyläther mit 2 Mol. Brom im zugeschmolzenen Rohre auf 130—140° werden Bromäthyl, Monobrom- und Dibrombernsteinsäure neben geringen Mengen von Bernsteinsäure gebildet. Da aus 174 g Bernsteinsäureäther und 320 g Brom 85 g Monobrom- und 80 g Dibrombernsteinsäure erhalten wurden, so eignet sich diese Reaction vortrefflich zur Darstellung der genannten Säuren, insbesondere der Monobrombernsteinsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 637. 28. [12.] März. Graz.)

Fr. Ganther und **Carl Hell,** Zur Kenntniss der *Axelaïnsäure.* Die Säure wurde aus Ricinusöl dargestellt, fertig gereinigt und eine Reihe Salze derselben analysirt und untersucht. (Ber. Chem. Ges. **14.** 560—66. 28. März. [28. Febr.] Stuttgart.)

C. Boettinger, Ueber *Brenztraubensäureäthyläther.* Er lässt sich leicht gewinnen, wenn man gleiche Moleküle Säure und Alkohol mit dem halben Volum Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten in Aether giesst, der auf Wasser schwimmt. Er zerfällt mit Wasser rasch in Säure und Alkohol. (Ber. Chem. Ges. **14.** 316—17. 28. [10.] Febr. München.)

C. Boettinger, Ueber *Tartronsäure.* Um die Glyoxylsäure in Tartronsäure umzuwandeln, tröpfelt man 1 Moleculargewicht der ersteren langsam auf etwas mehr als 1 Moleculargewicht reines gepulvertes Cyankalium, rührt stetig um und löst hierauf die in Alkohol so gut wie unlösliche Masse in Wasser und versetzt die Lösung mit überschüssigem kaltem Barytwasser. Die nur leicht getrübte Flüssigkeit scheidet, gekocht, unter starker Ammoniakentwickelung, ein Gemisch von tartronsaurem und kohlensaurem Baryt ab. (Ber. Chem. Ges. **14.** 729—30. 11. April. [19. März.] München.)

Aug. Kekulé und **R. Anschütz,** Ueber Tanatar's *Trioxymaleïnsäure.* Nachdem die Vff. unlängst gezeigt haben, dass Tanatar's Dioxyfumarsäure identisch mit der Traubensäure ist (S. 14), weisen sie durch die folgende Untersuchung nach, dass die Trioxymaleïnsäure desselben Autors identisch ist mit der inactiven Weinsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 713—17. 11. April. [26. März.] Berlin.)

Heinr. Kiliani, Ueber *lactonsauren Kalk.* Solcher wurde analysirt:

$$(C_6H_9O_6)_2Ca + 7H_2O.$$

Haushofer mass die Krystalle, welche klinorhombisch sind. (Ber. Chem. Ges. **14.** 651 bis 652. 28. [17.] März. München.)

O. Wallach, Ueber einige *Derivate der Pyroschleimsäure.* Pyromucamid, $(C_4H_3O)CONH_2$, giebt mit Phosphorpentachlorid das Cyanid, $(C_4H_3O)CN$, das man als *Furfuronitril* bezeichnen kann. Letztere geht mit nascirendem Wasserstoff in eine Base, wahrscheinlich in das Furfurylamin, $(C_4H_3O)CH_2NH_2$, über. Hiernach verhält sich das Brenzschleimsäureamid dem Benzamid völlig analog. Brenzschleimsäureäther giebt beim Erhitzen mit Aethylamin das Brenzschleimsäureäthylamid, $(C_4H_3O)CH_2NH_2$, über. Hiernach verhält sich das Brenzschleimsäureamid dem Benzamid völlig analog. Brenzschleimsäureäther giebt beim Erhitzen mit Aethylamin das Brenzschleimsäureäthylamid, $(C_4H_3O)CONHC_2H_5$. (Ber. Chem. Ges. **14,** 751—53. 11. April. [24. März.] Bonn.)

Ad. Claus und **J. Helpenstein,** Einwirkung von *Ammoniak auf Dibrombernsteinsäureester.* Hierbei entsteht *Diamidobernsteinsäureester* und aus letzterem durch Erhitzen mit Ammoniak Diamidobernsteinsäurediamid. (Ber. Chem. Ges. **14.** 624—27. 28. [10.] März. Freiburg i. B.)

L. Aronstein und **J. M. A. Kramps,** Ueber die *Einwirkung von Methyljodid auf Jodessigsäuremethylester.* Dies ist eine Fortsetzung früherer Versuche (**80.** 325). Die Reaction verläuft aber anders als beim entsprechenden Aethylester. Man konnte unter den Zersetzungsproducten Essigsäuremethylester, freie Essigsäure, Jod, etwas Jothmethyl und Kohle nachweisen, welches dieselben Producte sind, die auch der Jodessigsäuremethyl-

ester beim Erhitzen für sich giebt. Das Methyljodid hatte also an der Reaction wahrscheinlich nicht Theil genommen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 604—5. 28. [6.] März. Breda.)

L. Aronstein, Ueber die Einwirkung von Aethylbromid auf *Bromessigsäure-Aethylester.* Diese Versuche wurden zur Erklärung der bei der Einwirkung von Methyljodid beobachteten Erscheinungen ausgeführt. Sie ergaben, dass der genannte Aethylester mit Aethylbromid beim Erhitzen auf 280° Aethylen und freie Bromessigsäure giebt, und dass sich Bromäthyl beim Erhitzen für sich in HBr und Aethylen dissociirt, woraus sich auch das Auftreten des Aethylenjodids bei der Einwirkung von Aethyljodid erklären dürfte. (Ber. Chem. Ges. **14.** 606—7. 28. [6.] März. Breda.)

L. Aronstein, Ueber die *Umwandlung von normalem Propylbromid in Isopropylbromid.* Diese erfolgt beim Erhitzen auf 280°. (Ber. Chem. Ges. **14.** 607—9. 28. [6.] März. Breda.)

M. Conrad, Ueber *gechlorte Malonsäureester.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 617—20. 28. [14.] März. Aschaffenburg.)

S. Oeconomidès, Ueber das *Isobutylacetal.* In ein wohl abgekühltes Gemenge gleicher Gewichte Isobutylalkohol und absolutem Alkohol leitet man einen Strom von Chlorwasserstoffgas bis zur vollständigen Sättigung. Es bilden sich alsbald zwei Schichten; die obere Schicht, mit kaltem Kaliumcarbonat gewaschen, ist eine Verbindung, in welcher das Chlor zwischen 7 und 10 p. c. variirt. Das Isobutyl-Chloräthylin,

$$(CH_3)_2{=}CH{-}CH{<}^{Cl}_{OC_2H_5},$$

welches der Vf. zu erhalten hoffte, enthielt 26 p. c. Chlor. Es ist daher klar, dass der Körper ein Gemenge von Isobutylacetal und Chloräthylin ist. Wird das Product mit Natriumäthylat mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt, bis das Gemenge des sich bildenden Chlornatriums nicht mehr zunimmt, so erhält man das *Isobutylacetal,* welches bei 134—36° siedet und eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit bildet; spec. Gew. 0,9957 bei 12,4°. (C. r. **92,** 886—87. [4.*] April.)

S. Oeconomidès, Ueber die *Einwirkung des Phosphorsuperchlorides auf Isobutylaldehyd.* Der zu den Versuchen dienende Isobutylaldehyd war aus Isobutylalkohol in der gewöhnlichen Weise bereitet worden. Man goss ihn tropfenweise auf überschüssiges, in einem wohl abgekühlten Ballon enthaltenes Phosphorsuperchlorid. Die ersten Tropfen brachten eine sehr lebhafte Reaction hervor. Sobald die Mischung vollendet ist, überlässt man sie bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden sich selbst und giesst sie nachher in Eiswasser. Hierbei bilden sich zwei Schichten. Die ölige wäscht man mit Wasser, behandelt sie mit sehr concentrirtem Natriumdisulfit, um den grössten Theil des nicht angegriffenen Butylaldehyds zu entfernen; es bleibt aber doch noch eine geringe Menge (1—1,5 p. c.), mit dem gechlorten Isobutylen, $(CH_3)_2{=}C{=}CHCl$, gemengt, zurück, welch letzteres bei dieser Reaction entsteht. Der Siedepunkt desselben ist dem des Isobutylaldehyds nahe.

Das *Chlorisobutylen* ist eine klare Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruche. Siedep. 66—70°, spec. Gew. 0,9785 bei 12°. Das Hauptproduct bei der Reaction des Phosphorsuperchlorides auf den Isobutylaldehyd ist *Isobutylenchlorid.* Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, Siedep. 103—105°, spec. Gew. 1,0111 bei 12°. Selbst bei der vorsichtigsten Destillation erleidet es doch immer eine geringe Zersetzung. Wird es mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak erwärmt, so giebt es Basen, mit deren Studium der Vf. noch beschäftigt ist. Bei einem Versuche, bei welchem man das Isobutylenchlorid mit seinem doppelten Gewichte Ammoniakflüssigkeit auf 180° erhitzte, erhielt er neben anderen Körpern aus der zwischen 50 und 90° siedenden Fraction reines Chlorisobutylen, zwischen 65 und 68° siedend. (C. r. **92.** 884—86. [4.*] April.)

A. Béchamp, Ueber die Bildung von *Chloroform aus Alkohol und Chlorkalk.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 347—53. März; C.-Bl. 1880. 788.)

J. Gustav Schmidt', Ueber die Einwirkung von *Furfurol auf Aldehyde und Acetone bei Gegenwart von Natronlauge.* Wie früher (S. 119) aus Acetaldehyd, so hat Verf. jetzt aus Propylaldehyd und Furfurol den entsprechenden Furfurcrotonaldehyd, $C_8H_8O_2$, erhalten, welcher sich nach der Gleichung

$$C_4H_3O{-}CHO + CH_3CH_2CHO = H_2O + C_8H_8O_2$$

bildet. Die Constitution desselben ist wahrscheinlich

$$C_4H_3O{-}CH{=}CH{-}CH_2COH.$$

Bittermandelöl, mit Furfurol und Natronlauge erhitzt, giebt die charakteristische Reaction nicht, sehr schön aber tritt sie ein, wenn man *Aceton* anwendet. Mit der Unter-

suchung des hierbei entstehenden Productes ist der Verf. beschäftigt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 574—76. 28. März. [Febr.] Zürich.)

W. Spring, Bildung von *Aceton und Diaceton.* Vf. bespricht das Verhalten des von FRIEDEL (1857) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aceton erhaltenen Methylchloracetols, $(CH_3)_2CCl_2$, gegen essigsaures Silber und thiacetsaures Natron; im ersteren Falle entsteht Aceton neben Essigsäureanhydrid und Chlorsilber, im zweiten Falle ein zusammengesetzter Aether, $CH_3—C(S.C_2H_3O)_2—CH_3$, welcher sich durch Destillation vollständig in Thiaceton und wahrscheinlich in Thiacetsäureanhydrid umwandelt; daneben bildet sich Chlornatrium. (Ber. Chem. Ges. **14.** 758—60. 11. April. [26. März.] Lüttich.)

R. T. Plimpton, Ueber die *secundären und tertiären Amylamine*, welche sich von dem activen Gährungsamylalkohol ableiten. Der Vf. hat unlängst ein Amylamin beschrieben, welches sich durch sein Rotationsvermögen und seine Eigenschaften von dem unterscheiden, das man aus dem inactiven Amylchlorid erhält. Man hat daraus secundäre und tertiäre Basen dargestellt und constatirt, dass zwischen diesen und den inactiven Basen noch grössere Verschiedenheiten bestehen. Die Siedepunkte der activen Körper scheinen ein wenig niedriger zu liegen, als die der entsprechenden inactiven; ihre Chlorhydrate sind syrupartig und sehr zerfliesslich, während die der inactiven Körper mit Leichtigkeit krystallisiren und an der Luft sich nicht verändern. Auch die Löslichkeiten sind verschieden. Es ist bemerkenswerth, dass das Diamylamin und Triamylamin, sowie deren Chlorhydrate rechtsdrehend sind, während das primäre Amylamin links dreht. Man hat diese Amylamine erhalten, indem man activen Amylalkohol (3°5′ für 0,10 m) mit alkoholischem Ammoniak erhitzte. Bei 100° bildete sich hauptsächlich Amylamin, bei 130° Diamylamin. Der Siedepunkt des letzteren beträgt 182—184°, während der des inactiven bei 186—187° liegt. Bei 0° ist die Dichte der beiden Diamylamine 0,7878 (0,7825 SILVA). Das active Diamylamin dreht um 5°15″ nach rechts für 0,10 m. Das active Chlorhydrat desselben ist eine glasartige, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Masse, während das inactive sehr gut krystallisirt und in kaltem Wasser weniger löslich, in Aether absolut unlöslich ist. Eine wässerige Lösung, welche 0,07836 g im Gramme enthält, dreht 1° für eine Länge von 0,10 m $[\alpha] = 12,7$. — Das Chloroplatinat ist löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, das Chloraurat löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, das Triamylamin wurde von dem Diamylamin durch fractionirte Destillation getrennt und destillirt bei 230—237°; spec. Gew. = 0,7964. Es dreht sehr stark nach rechts: 44°15′ für 0,10 m. Das Chlorhydrat bildet einen Syrup, der aber über Schwefelsäure krystallisirt, seine wässerige Lösung dreht nach rechts. Das Chloroplatinat ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; das Chloraurat krystallisirt in Nadeln, ist sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. (C. r. **92.** 880—83. [4.*] April.)

Robert Behrend, Einwirkung von *Sulfurylchlorid auf Dimethylamin.* Hierbei entsteht *Tetramethylsulfamid* nach der Gleichung:

$$SO_2Cl_2 + 4NH(CH_3)_2 = SO_2\begin{cases}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{cases} + 2NH(CH_3)_2.HCl.$$

(Ber. Chem. Ges. **14.** 722—23. 11. April. [17. März.] Leipzig, WIEDEM. Lab.)

O. Wallach und **Ernst Schulze,** Ueber *Basen der Oxalsäurereihe.* Es wurden neuerlich folgende Oxaline dargestellt: Oxalmethylin, $C_4H_6N_2$, Oxalpropylin, $C_8H_{14}N_2$, Oxaläthylin, $C_6H_{10}N_2$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 420—28. 14. März. [25. Febr.])

O. Wallach, Zur Kenntniss der *substituirten Oxamide, Formamide und der Diäthyloxaminsäure.*

Isodiäthyloxamid, $CONH_2—CON(C_2H_5)_2$,
Diäthylcarbamincyanid, $CN—CON(C_2H_5)_2$,
Diphenyloxamid, $CONHC_6H_5—CONHC_6H_5$,
Aethylphenyloxamid, $CONHC_6H_5—CONHC_2H_5$,
Aethyloxamid, $CONH_2—CONHC_2H_5$,
Phenyloxamid, $CONH_2—CONHC_6H_5$,
Triäthyloxamid, $CONHC_2H_5—CON(C_2H_5)_2$.

(Ber. Chem. Ges. **14.** 735—51. 11. April. [24. März.] Bonn.)

Wilh. Koenigs, Zur Kenntniss des *Chinolins und Lepidins.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 98—104. 24. [10.] Jan. München.)

Ad. Claus und **P. Himmelmann,** Zur Reduction des *Chinolins.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 339—40. 28. [14.] Febr. Freiburg i. B.)

Zd. H. Skraup, *Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.* I. Mitth. (Monatsh. f. *Chem.* **2.** *139—70.* Febr.; C.-Bl. 1881. 198.)

C. Boettinger, Ueber *Aniluvitoninsäure.* Vf. beschreibt verschiedene Salze derselben

und berichtigt eine früher gemachte Angabe, dass sie mit Zink und Salzsäure Anilin gäbe, was nicht der Fall ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 90—92. 24. [8.] Jan. München.)

C. Boettinger, Ueber die Constitution der *Aniluvitoninsäure.* Die Aniluvitoninsäure giebt bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat dieselbe Tricarbopyridinsäure, welche aus der Uvitoninsäure bei gleicher Behandlung entsteht (S. 50). Hieraus leitet der Vf. die Constitutionsformel ab, indem er annimmt, dass in ihr Stickstoff und Methyl dieselbe relative Stellung einnehmen, wie in der Uvitoninsäure. Aus den gewonnenen Resultaten lässt sich übrigens auch der Schluss ziehen, dass in der γ-Pyridincarbonsäure der Stickstoff und das Carboxyl in der Stellung 1 : 4 stehen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 133—34. 14. Febr. [15. Jan.] München.)

C. Boettinger, Ueber synthetische *Picolinmonocarbonsäure* und *Pyridindicarbonsäure.* Mit dem ersteren Namen bezeichnet Vf. die Säure, welche einzig und allein entsteht, wenn Uvitoninsäure im Oelbade auf 274° erhitzt wird. Vf. beschreibt sie, sowie mehrere ihrer Salze. Sie wird durch Oxydation mit Permanganat in Pyridindicarbonsäure übergeführt, welche der Vf. so benennt, um sie von der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure zu unterscheiden. Vf. knüpft daran noch eine Bemerkung über synthetische *Pyridintricarbonsäure*, welche durch Oxydation der Uvitoninsäure entsteht, aber nicht identisch mit der gleichnamigen Säure von Hoogewerff und van Dorp ist. Ueber das *Picolin* endlich bemerkt er, dass es zwischen 132 und 137° destillirt und eine farblose, durchdringlich riechende Flüssigkeit bildet. Vf. wird hierüber ausführlich berichten, für jetzt hebt er hervor, dass die gefundenen Resultate im Einklange mit der Formel

CH—C—COOH
CH_3—C⟨ ⟩N , welche er kürzlich der Uvitoninsäure beigelegt hat, stehen.
CH=C—COOH

(Ber. Chem. Ges. **14.** 67—70. 24. Jan. [26. Dec. 1880.] München.)

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp,** Ueber *Carbonsäuren des Pyridins und Methylpyridins.* Die bei der Oxydation des Lepidins als Zwischenproduct erhaltene Methylpyridincarbonsäure (**80.** 708) haben die Vff. näher untersucht; sie geben ihr vorläufig den Namen *Methylchinolinsäure.* Es wurden verschiedene Salze davon dargestellt. Beim Erhitzen auf 180—185° zersetzt sie sich unter Aufschäumen und geht in eine Methylpyridinmonocarbonsäure über, welche bei 209—210° schmilzt; diese wird in kochender alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat weiter oxydirt und giebt eine Pyridindicarbonsäure, welche bei 250° schmilzt und *Cinchomeronsäure* ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 645 bis 647. 28. [14.] März.)

Greville Williams, Ueber die *Einwirkung von Natrium auf Chinolin.* Im Jahre 1867 veröffentlichte Vf. unter der Ueberschrift *„Ueber höhere Homologe des Chinolins“* einige Versuche über die Einwirkung von Natrium auf Chinolin und Lepidin, indem er zeigte, dass hierbei eine Substanz entsteht, welche Seide schön orange färbt. Näheres hierüber aber konnte er erst 11 Jahre später mittheilen (**78.** 249), wo er die Eigenschaften einer Substanz beschrieb von der Formel $C_{18}H_{14}N_2$,HCl, welche wahrscheinlich das Hydrochlorat des Dichinolins ist; ferner gab er die Analyse des Dilepidinnitrats, welche sehr gut mit den theoretischen Werthen übereinstimmte; allein über die Darstellungsmethode theilte er nichts Näheres mit. Bei seinen Untersuchungen über das β-Lutidin war es natürlich, dass er die Einwirkung desselben auf Natrium studiren musste, doch stellten sich hierbei so viele und unerwartete Schwierigkeiten entgegen, dass er sich, um dieselben besser überwinden zu können, zuvor erst noch einmal an eine Untersuchung der Einwirkung von Natrium auf Chinolin machte. In der vorliegenden Arbeit theilt er die Resultate hierüber mit.

Einwirkung von Natrium auf Chinolin. Diese ist nicht nur deswegen bemerkenswerth, weil dadurch die Base polymerisirt wird, sondern auch weil die Resultate von allen bis jetzt beobachteten analogen Fällen abweichen. Wahrscheinlich entsteht als einziges Product hierbei ein gelbes, dem Dichinolin ähnliches Oel, welches in seiner Verbindung mit Salzsäure einen brillanten rothen krystallinischen Farbstoff liefert. Um diesen in seiner vollen Schönheit zu erhalten, scheint es nöthig zu sein, dass das Chinolin zuvor von jeder Verunreinigung, ausgenommen vielleicht sein nächstes Homologes, befreit werde. Den besten Erfolg erzielte Vf. in dieser Hinsicht mit einem Chinolin, welches aus dem Chromate dargestellt war; in diesem Zustande ist es farblos und färbt sich nur sehr allmälig gelb. Solches Chinolin wurde mit Natrium gekocht, wodurch es dunkel carminroth wurde. Hierauf versetzte man die Flüssigkeit mit Wasser, wobei sich die Farbe sofort in schmutzig gelb änderte. Auf Zusatz von Salzsäure trat wieder die intensiv carminrothe Färbung auf. Die Lösung wurde gekocht, filtrirt und zwei Tage stehen gelassen, wonach sich Krystalle von salzsaurem Dichinolin abgeschieden hatten; diese wurden von der Mutterlauge abfiltrirt und letztere fractionirt und durch Platinchlorid gefällt. Die erste Fällung war hell orangeroth, die zweite dunkelorange, die dritte gelb und die vierte

braun; der Platingehalt betrug in I. 22,59; II. 23,83; III. 28,30; IV. 28,59. Die Analyse I. stimmt mit der Formel $2(C_{18}H_{14}N_2)HCl.PtCl_4$, welche 22,18 Pt verlangt; der zweite Niederschlag ist wahrscheinlich ein Gemenge dieser Verbindung mit III, welche der Formel $C_{18}H_{14}N_2.3HCl.PtCl_4$ entspricht.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Chinolin. 25 g Chinolin und 20 g Natriumamalgam, welches 10 p. c. Natrium enthielt, wurden gemischt. Die Einwirkung begann in der Kälte, musste aber im Wasserbade vollendet werden. Zuletzt erscheint die Masse tief dunkelroth. Es wurde kein Gas dabei entwickelt. Am nächsten Tage hatte die Masse eine dickliche Consistenz angenommen, welche beim Erwärmen im Wasserbade wieder schmolz, während das Amalgam hinterblieb. Die Farbe ging von roth in gelb über, doch war die Reaction die sich zeigte, noch nicht vollendet. Man setzte deshalb 5 g Amalgam zu. Nach 4—5stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren, war alles gelbgrün geworden. Man goss den grössten Theil ab und behandelte den Rückstand, welcher noch Natriumamalgam enthielt, mit warmem Wasser, worin er sich heftig löste und setzte überschüssige Salzsäure hinzu, worauf man kochte und filtrirte. Aus den drei Flüssigkeiten setzten sich nach dem Abkühlen Krystalle von salzsaurem Dichinolin ab. Sie bildeten prachtvolle scharlachrothe Nadeln, welche in Farbe den Zinnober an Schönheit übertrafen. Aus der ersten Lösung erhielt man 1,1 g lufttrockene Producte, aus der zweiten 0,4 g und aus den dritten 0,25 g, im Ganzen also 1,75 g von 25 g Chinolin. Die scharlachrothen Krystalle wurden im Lichte bleich, und beim Trocknen im Wasserbade hellbraun; aber auch letztere Farbe bleichte im Lichte rasch. Die Mutterlaugen, aus denen sich keine Krystalle mehr abschieden, wurden mit überschüssigem Kali behandelt, wodurch man 11 g unverändertes Chinolin, also 44 p. c. wieder erhielt; zieht man dies von der ursprünglichen Menge ab, so beträgt die Ausbeute an rothen Krystallen 12,5 p. c.

Das wieder gewonnene Chinolin wurde über Kali eine kurze Zeit getrockenet und dann rectificirt, wobei sich der Siedepunkt unverändert zeigte. Man behandelte es von neuem mit 20 g Natriumamalgam, wobei unter starker Erhitzung ein Aufschäumen erfolgte; sobald dies beendigt war, setzte man noch 5 g Amalgam hinzu. Wie vorher trat auch hier eine Rothfärbung ein, aber als man das Product mit verdünnter Salzsäure behandelte, erhielt man nur eine ganz unbedeutende Menge von Krystallen, so gering, dass man sie kaum mit dem blossen Auge wahrnehmen konnte. Die Mutterlaugen hiervon, mit Kali behandelt wie zuvor, schieden aber kein Chinolin ab, sondern *eine feste gelbe Base*, welche nach mehrmaligem Auskochen mit Wasser eine harte harzige Masse bildete, deren Gewicht nach der Trockene 7 g, also 63 p. c. von dem angewendeten Chinolin betrug. Um einigen Anhalt zur Beurtheilung der Natur dieser neuen Base zu gewinnen, wurde sie in das Hydrochlorat umgewandelt und fractionirt mit Platinchlorid versetzt. 1 g wurde in 50 ccm heisser verdünnter Salzsäure gelöst; nach dem Abkühlen schied sich ein kleiner Theil davon wieder aus, welchen man abfiltrirte. Auf Zusatz von Platinchlorid zum Filtrat entstand ein hellgelber Niederschlag. Auf diese Weise bildete man vier Fractionen, deren Farbe etwas dunkler wurde, doch war die letzte Fraction sehr gering. Der erste Niederschlag enthielt 18,47 p. c. Platin; die Formel $2(C_{18}H_{14}N_2)4HCl.PtCl_4$ verlangt 19,76 p. c. Der zweite Niederschlag gab 23,49 p. c., glich also in seinem Platingehalte dem Niederschlage II (s. o.). Es wurden besondere Versuche ausgeführt, um festzustellen, ob bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure Platinsalze von verschiedener Zusammensetzung gebildet werden können. Zu diesem Zwecke wurde 1 g der neuen festen Base in 10 ccm concentrirter Salzsäure gelöst, wobei Kohlensäure entwich; das Filtrat, mit Salzsäure versetzt, gab einen lederfarbenen Niederschlag. Jetzt wurden nochmals 10 ccm Salzsäure zugefügt und der Niederschlag wurde geringer; endlich wurde nach Zusatz von nochmals 25 ccm Salzsäure die Lösung auf 90° erhitzt und filtrirt. Der auf dem Filter bleibende Niederschlag enthielt nach dem Trockenen 33,92 p. c. und die Mutterlauge gab nach dem Abkühlen einen Niederschlag mit 24,55 p. c. Hiernach scheint es, als wenn beide Niederschläge in Anbetracht des sehr grossen Ueberschusses von Salzsäure so constituirt waren, wie die oben erwähnte Fraction II. — Die feste gelbe Base enthielt 3,06 p. c. Asche, welche aus kohlensaurem Kalk und einer Spur Eisen bestand. Beim Erhitzen schmolz sie zu einem grauen Oel, welches chinolinartig roch; bei Beginn der Rothgluth siedete sie unter Abscheidung von Kohle.

Platinsalz des scharlachrothen salzsauren Dichinolins. Letzteres wurde in siedendem Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Siedehitze war nöthig um, die Verunreinigung des Platinsalzes durch Hydrochlorat zu vermeiden. Das Salz besass eine prachtvolle cadmiumgelbe Farbe. Das Filtrat scheidet beim Abkühlen feine Nadeln in sehr geringer Menge ab. Der Niederschlag enthielt 24,54 p. c. Platin, die Nadeln 35,7 p. c.; eine directe Verbindung von Dichinolin mit Platinchlorid $C_{18}H_{14}N_2.PtCl_4$ würde 33,11 p. c. Platin verlangen, doch ist diese Formel wohl nicht annehmbar, wenn man erwägt, dass

der Niederschlag bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure entsteht. Ein Salz von der Formel $2(C_{15}H_{14}N_2)HCl.2PtCl_4$ würde 33,66 Pt verlangen. (Chem. N. **43**. 145—47. 1. April. [17. März] Roy. Soc.)

Th. Thomsen, Die *Kohlehydrate und ihre Derivate, nach dem molecularen Drehungsvermögen* geordnet. (Ber. Chem. Ges. **14**. 134—40. 14. Febr. 15. Jan. Kopenhagen.)

Th. Thomsen, Die *Kohlehydrate und ihre Derivate, durch das moleculare Drehungsvermögen* beleuchtet. (Ber. Chem. Ges. **14**. 158—62. 14. Febr. [20. Jan.] Kopenhagen.)

Th. Thomsen, Das *moleculare Drehungsvermögen organischer Verbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 203—6. 14. Febr. [26. Jan.] Kopenhagen.)

F. Musculus u. **A. Meyer,** Ueber die *Umwandlung der Glykose in Dextrin.* Durch Auflösen von Glykose in conc. Schwefelsäure und Zusatz von Alkohol erhielt MUSCULUS vor mehreren Jahren (1872) einen neuen Körper, welchen er für ein Dextrin hielt. Später (1874) stellte GAUTIER eine analoge Substanz her, indem er einen Strom trocknes Chlorwasserstoffgas in eine alkoholische Lösung von reiner Glykose leitete. Er gab seinem Producte die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, und stellte sie unter die Isomeren der Saccharose. Das von GAUTIER erhaltene Resultat veranlasst die Vff., ihre Untersuchung von Neuem wieder aufzunehmen, um zu sehen, ob der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Glykose erhaltene Körper wirklich zu den Dextrinen zu rechnen ist.

Um ihn darzustellen, wurden 30 g Dextrose-Glykose im Chlorcalciumbade geschmolzen und nach dem Abkühlen allmälig mit 30 g conc. Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren versetzt, so dass das Gemenge sich bis 60° erwärmte und eine braune Farbe annahm. Es wurden hiernach 800 g absoluter Alkohol zugefügt, wobei sich einige unlösliche Flocken abschieden; das Filtrat hiervon überliess man 8 Tage lang der Ruhe. Nach dieser Zeit hatte sich ein reichlicher Niederschlag gebildet, der auf einem Filter gesammelt, zuerst mit kaltem absoluten Alkohol und dann zu wiederholten Malen mit 300 g siedendem absoluten Alkohol gewaschen wurde, bis er keine Spur von Säure mehr zurückhielt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure erhielt man ungefähr 10 g eines amorphen, vollkommen weissen, hygroskopischen, aber nicht zerfliesslichen Pulvers. Die Mutterlauge hielt den Rest der angewendeten Glykose, wahrscheinlich mit Schwefelsäure verbunden, zurück, denn durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Aether wurde nur ein sehr unbedeutender Niederschlag gebildet. Jenes Pulver hält eine gewisse Menge Alkohol zurück, welcher selbst durch ein mehrere Monate fortgesetztes Trocknen bei 100° nicht beseitigt werden kann, also jedenfalls chemisch gebunden ist. Durch Wasser kann er eliminirt werden. Beim Destilliren der wässerigen Lösung erhielt man davon $^1/_{10}$ des Gewichtes der Substanz. Bei 110° findet Dissociation statt und der Alkohol verdampft, das rückständige Pulver ist noch weiss, aber ausserordentlich hygroskopisch und zerfliesslich geworden. Für die Zusammensetzung liess sich aus der Analyse die Formel $C_{18}H_{28}O_{14}$ ableiten (gef. 45,78 C und 6,20 H; ber. 46,10 und 5,98). Nimmt man an, dass hiermit 1 Mol. Alkohol verbunden ist, so würde der weisse Niederschlag die Formel $C_{18}H_{28}O_{14}$, C_2H_6O haben, welcher ungefähr 8,9 p. c. Alkohol entspricht. Gefunden wurden 9,3 p. c. Durch Zersetzung der Alkoholverbindung mittels Wasser, Abdampfen und Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure wurde ein Körper erhalten, der bei der Analyse die Formel des Dextrins, $C_6H_{10}O_5$, zeigte. Man kann daher annehmen, dass in der Verbindung $C_{18}H_{28}O_{14},C_2H_6O$ der Alkohol durch 1 Mol. Wasser ersetzt ist, um $C_{18}H_{28}O_{14},H_2O = 3(C_6H_{10}O_5)$ zu bilden. Hiernach müsste das weisse Pulver, welches nach dem Abscheiden des Alkohols bei 110° zurückbleibt, durch Aufnahme von Wasser sein Gewicht um 3,84 p. c. vermehren, während die Vff. 4,2 p. c. fanden. Das Hydrat $C_{18}H_{28}O_{14},H_2O$ besitzt alle Eigenschaften eines Dextrins, es ist amorph, gelblich, sehr löslich in Wasser, von fadem, süsslichem Geschmacke, wird durch Jod nicht gefärbt, durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung gefällt, reducirt die FEHLING'sche Flüssigkeit nur sehr schwach, dreht die Polarisationsebene nach rechts: $[\alpha] = +131$ bei $+134°$, wird durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt und durch Diastase nicht saccharificirt. Wenn man es mit vierprocentiger verdünnter Schwefelsäure kocht, so verwandelt es sich vollständig in Glykose, wozu aber mehrere Stunden nöthig sind. Vff. erhielten auf diese Weise die Glykose in gut krystallisirtem Zustande mit allen charakteristischen Eigenschaften dieses Zuckers. Zur genaueren Identificirung wurde das Product noch der Dialyse unterworfen, um sein Verhalten mit dem anderer Zuckerarten und Dextrin zu vergleichen. Zu diesem Zwecke löste man 5 g der Substanz in 100 g Wasser und brachte die Lösung in einen Dialysator, dessen inneres Gefäss einen Durchmesser von 0,2 m hatte und mit Pergamentpapier überzogen war. Das äussere Gefäss enthielt 1000 g destillirtes Wasser. Die Temperatur wurde auf 3—5° erhalten. Die äussere Flüssigkeit wurde dann eingedampft und der Rückstand getrocknet und gewogen.

Folgendes sind die Resultate:

	Producte der Dialyse nach 24 Stunden	Berechnet auf 100 Glykose
Glykose, $C_6H_{12}O_6, H_2O$	3,89 g	100
Lactose	3,75	96
Lävulose	3,50	90
Saccharose	3,19	82
Milchzucker	3,07	77
Maltose	2,49	64
Dextrin aus Glykose	0,54	14
Dextrin γ } Musculus	0,32	7
Dextrin α } Musculus	0,04	1

Man sieht aus dieser Tabelle, dass das Diffusionsvermögen des aus Glykose dargestellten Dextrins beträchtlich geringer als das der Zuckerarten ist, es nähert sich im Gegentheile dem natürlichen Dextrin, besonders dem Dextrin γ, mit welchem es übrigens auch noch in anderen Punkten grosse Aehnlichkeit hat, denn es wird, wie bereits erwähnt, durch Diastase nicht saccharificirt; ebenso wenig durch Pankreasferment. Um es ganz in Glykose umzuwandeln, muss man es in einem geschlossenen Gefässe im Chlorcalciumbade erhitzen. Das Dextrin γ hat dieselben Eigenschaften; es wird bekanntlich erhalten, indem man Stärkemehl durch Diastase erschöpft. Es wird also durch dieses Ferment nicht modificirt und ebensowenig durch Pankreasferment angegriffen; die Langsamkeit, mit der es sich unter dem Einflusse heisser verdünnter Schwefelsäure saccharificirt, geht daraus hervor, dass man es in allen Glykosesorten des Handels findet, von denen die reinste etwa 10—15 p. c. enthält. (C. r. **92**. 528—31. [7.*] März.)

B. Tollens, Ueber die *Oxydation der Lävulinsäure.* Die Versuche wurden unternommen, um weitere Beweise über die Identität der Lävulinsäure mit der β-Acetopropionsäure, sowie definitiven Aufschluss über ihre Structurverhältnisse zu erlangen. Für eine Ketonsäure von der Formel $C_5H_8O_3$ sind folgende Structurformeln möglich:

I.	II.	III.	IV.	V.
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
CO	CH_2	CH_2	CO	$CH.CH_3$
CH_2	CO	CH_2	$CH.CH_3$	CO
CH_2	CH_2	CO	COOH	COOH
COOH	COOH	COOH		

Die drei ersten entsprechen der normalen, die beiden letzten der nicht normalen Lagerung. Von diesen Säuren kann nach den jetzt gültigen Ansichten nur die erste beim Oxydiren Bernsteinsäure geben (frei von Buttersäure s. u. III., denn diese Säure I. muss einerseits Malonsäure und Essigsäure, andererseits Bernsteinsäure und Ameisensäure, resp. Kohlensäure liefern. Die Säure II. muss Propionsäure und Oxalsäure, oder Essigsäure und Malonsäure liefern, jedoch keine Bernsteinsäure. Die Säure III. wird Buttersäure in zum Nachweise genügender Menge liefern, event. neben Spuren Bernsteinsäure (Erlenmeyer, Sigel und Belli, Lieb. Ann. **180**. 214). Die Säuren IV. und V. können ebenfalls keine Bernsteinsäure geben; sie sind übrigens schon ausgeschlossen, weil die Lävulinsäure fünf normale Kohlenstoffatome enthält, und auch II. und III. sind für eine durch Kochen mit starken Säuren entstehende Substanz schwerer anzunehmen als I., weil sie wahrscheinlich durch langes Kochen mit Salzsäure oder mit Kalk leichter zerfallen werden als Lävulinsäure, denn ähnlich wie andere Säuren, welche die CO-Gruppe mit dem Carboxyl direct verbunden enthalten (z. B. die Brenztraubensäure oder auch die Mesoxalsäure, ferner die Phenylglyoxylsäure (Ber. Chem. Ges. **10**. 480. 845), welche, wenn auch schwerer, doch sich analog verhält), wird III. leicht mit Säuren und Alkalien zerfallen oder sich verändern, und II. wird das gleiche Verhalten wie der Acetessigester, der Methylacetessigester (Ztschr. für Chem. [N. F.] **2**. 6), der Dichloracetessigester (Lieb. Ann. **186**. 235) etc. zeigen, d. h. unter Bildung von Keton und Carbonat oder Kohlensäure zerfallen.

Ueber die Resultate der Oxydationsversuche mit Chromsäure, sowie mit Salpetersäure hat Verf. bereits früher (**79**. 276) berichtet: es konnten unter den Producten nur

Bernsteinsäure, Essigsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Cyanwasserstoffsäure und wahrscheinlich auch Ameisensäure, sowie Ammoniak nachgewiesen werden. Buttersäure ist bestimmt nicht entstanden; ebensowenig ist es möglich gewesen, Malonsäure nachzuweisen; wenn sie vorhanden gewesen ist, so kann dies nur in minimaler Menge gewesen sein, sie kann vorübergehend entstanden und sofort unter Bildung von Kohlensäure weiter zersetzt sein. Zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der Lävulinsäure ist dies Resultat völlig hinreichend, denn die Entstehung der Bernsteinsäure beweist, dass die Lävulinsäure keine andere Structur als I. haben kann, dass sie also in Wahrheit die β-Acetopropionsäure ist. Eine Ketonsäure der bezeichneten Structur wird, wenn das Popoff'sche Oxydationsgesetz der Ketone, wonach das Carbonyl bei der kleineren oder der beständigeren Gruppe bleibt, auch für Ketonsäuren strenge gilt, beim Oxydiren zu Essigsäure und Malonsäure zerfallen, indem die Trennung zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatome vor sich geht; sie kann aber auch zerfallen, indem das erste Kohlenstoffatom (die Methylgruppe) sich von der Carbonylgruppe trennt und als Ameisensäure, resp. Kohlensäure zu Tage tritt und der Rest zu Bernsteinsäure oxydirt wird. Nachgewiesen sind von dem Vf. neben Kohlensäure sowohl Essigsäure, als auch Bernsteinsäure, und es bleibt nichts anderes übrig, als anzunehmen*, dass beide oben bezeichneten Zersetzungen gleichzeitig vor sich gegangen sind, indem die folgenden Gleichungen stattfanden:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \hline CO \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{array} + 3O = \begin{array}{ll} H.COOH & \text{Ameisensäure} \\ \hline \left.\begin{array}{l} COOH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{array}\right\} & \text{Bernsteinsäure} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ \hline CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{array} + 3O = \begin{array}{ll} \left.\begin{array}{l} CH_3 \\ COOH \end{array}\right\} & \text{Essigsäure} \\ \hline \left.\begin{array}{l} COOH \\ CH_2 \\ COOH \end{array}\right\} & \text{Malonsäure} \end{array}$$

Die Malonsäure als (wohl durch den schon in ihr vorhandenen, dem Wasserstoffe gegenüber stark vorherrschenden Sauerstoffe) weniger beständig als Bernsteinsäure, wird dann zum Theil sofort weiter zu Oxalsäure oxydirt, oder sie zerfällt zu Essigsäure und Kohlensäure, und gleiches Schicksal der Oxydation trifft den grössten Theil der Ameisensäure, sowie vielleicht auch einen Theil der Bernsteinsäure.

Was schliesslich das Auftreten von Ammoniak und Cyanwasserstoff betrifft, von dem namentlich der letztere in nicht unbedeutender Menge entstanden war, so kann der Stickstoff derselben nur aus der Salpetersäure stammen, und es ist dies ein neuer Beweis dafür, dass bei Oxydationen mit sehr verdünnter Salpetersäure letztere nicht nur allen Sauerstoff abgeben, sondern dass der Stickstoff sich noch mit Wasserstoff oder anderen Stoffen verbinden kann. Bei Oxydationen mit concentrirterer Salpetersäure dagegen geht die Reduction im allgemeinen nicht so weit, indem dann Stickstoffoxyde als rothe Dämpfe entweichen. (Lieb. Ann. **206.** 257—73. 9. Febr. [Sept. 1880.] Göttingen.)

N. Bunge, Die *chemische Natur der Rübengallerte.* Die von verschiedenen Seiten so überaus verschiedenartig beurtheilte Rübengallerte („Froschlaich") erklärt Verf. auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen für ein mit Cellulose isomeres Kohlehydrat der Formel $C_6H_{10}O_5$ (im gehörig gereinigten Zustande vollständig N-frei), wahrscheinliches Umbildungsproduct des Zuckers aus noch nicht aufgeklärter Ursache. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 128—136. Febr.; C.-Bl. 1880. 106.)

H. Bodewald und **B. Tollens,** Ueber die *Entstehung der Lävulinsäure aus Milchzucker.* Aehnlich wie aus Rohrzucker, Inulin und anderen Kohlehydraten (Dieck und Tollens **79.** 691; Bente **75.** 356 und **76.** 709), sowie aus Dextrose haben die Vff. auch aus Milchzucker Lävulinsäure erhalten. 100 g Milchzucker, 10 g Schwefelsäure und 200 g Wasser wurden 14 Tage lang im Wasserbade gekocht, wobei die Flüssigkeit sich nach und nach tief braun färbte und dunkle Huminsubstanz abschied. Das mit Bariumcarbonat von Schwefelsäure befreite Filtrat wurde eingedampft, dann wurden mit Schwefelsäure die gebildeten Säuren in Freiheit gesetzt, filtrirt, mit Aether ausgeschüttelt und abgedampft. Das mittels des Zinksalzes erhaltene Silbersalz zeigte nach dem Reinigen mit Thierkohle die bekannten sechsseitigen Tafeln mit den Winkeln 98,9 und 130,6°.

* Wie es auch in vielen anderen Fällen stattfinden mag.

Eine andere Darstellung, zu welcher vorher 4 Mal umkrystallisirter Milchzucker diente, gab dasselbe Resultat. Die Krystalle des Silbersalzes zeigten Winkel von 98,6 und 130°. Neben Lävulinsäure liess sich stechend riechende und Silbernitrat reducirende *Ameisensäure* nachweisen.

Es ist also auch aus Milchzucker Lävulinsäure entstanden, wie in der That zu erwarten war, da dieser Zucker beim Erhitzen mit Säuren Dextrose bildet, und hieraus, wie in der vorigen Abhandlung nachgewiesen, Lävulinsäure entsteht. Die Quantität der aus dem Milchzucker sich mit Schwefelsäure bildenden Säure ist unbedeutend und ähnelt der aus Dextrose bei gleicher Behandlung entstehenden. (LIEB. Ann. **206**. 231—232. 15. Jan. [Sept. 1880.])

E. A. Kehrer und **B. Tollens**, *Umwandlung der Lävulinsäure in normale Valeriansäure.* Die Lävulinsäure documentirt sich durch ihre Eigenschaften und ihr Verhalten als Ketonsäure, wie dies früher von v. GROTE und TOLLENS näher erläutert ist, und nach den Untersuchungen von CONRAD ist sie identisch mit der β-Acetopropionsäure, CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH. Um für diese Ansicht weitere bestätigende Thatsachen zu erlangen, wurde die Umwandlung der Säure durch Reduction mittels Jodwasserstoff in die entsprechende Valeriansäure zur Ausführung gebracht. Als bestes Verhältniss hierzu ergab sich 5 g krystallisirte Lävulinsäure, 20 g Jodwasserstoff von 1,96 spec. Gewicht und 1 g rother Phosphor. Dies Gemenge wurde 12 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzt, dann die dabei entwickelten Gase herausgelassen, die Röhre wieder zugeschmolzen und abermals 8 Stunden lang auf 200° erhitzt. Das Product bestand aus einer öligen Schicht, aus einem braunen flüssigen Inhalte und einer schwarzen Masse; der flüssige Inhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt, wobei zuerst die ölige Schicht und dann verdünnte Säure überging. Die Oelschicht wurde einer besonderen Untersuchung unterworfen, die Säure aber zuerst in das Bariumsalz verwandelt und dann in freiem Zustande abgeschieden. Bei der Untersuchung erwies sie sich als Normalvaleriansäure, was auch durch die Eigenschaften und das Verhalten ihres Aethylesters, sowie ihrer Salze bestätigt wurde. Es ist somit die Umwandlung der Lävulinsäure in Normalvaleriansäure gelungen und dadurch die oben gegebene Formel bestätigt. Die Reaction würde der Gleichung

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH + 4HJ = CH_3—CH_2—CH_2—CH_2COOH + H_2O + 4J$$

entsprechen.

Ein weiterer Versuch, die Lävulinsäure durch eine weniger energische Behandlung mit Jodwasserstoff in eine Hydroxysäure umzuwandeln, hat bis jetzt zu keinem Erfolge geführt. (LIEB. Ann. **206**. 233—48. 15. Jan. [Sept. 1880.] Göttingen.)

P. Weselsky und **R. Benedikt**, Ueber die *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pyrogallussäureäther.* Pyrogallussäuremonoäthyläther gab mit salpetriger Säure nur ein gut charakterisirtes Reactionsproduct: *Nitropyrogallussäuremonoäthyläther* $C_6H_2.NO_2(OH)_2.OC_2H_5 + H_2O$. Pyrogallussäurediäthyläther scheidet bei gleicher Behandlung nach mehrstündiger Wirkung lange, biegsame, dunkle Nadeln aus. Ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{25}NO_9$. Sie werden durch Wasser rasch zersetzt, indem sie sich mit tiefbrauner Farbe lösen, worauf sich bald ein krystallinischer Niederschlag abscheidet, während in der Flüssigkeit viel freie Salpetersäure ist. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung des HOFMANN'schen *Aethylcedriretes* und demnach ist der obige Körper als eine Salpetersäureverbindung des letzteren zu betrachten $C_{20}H_{24}O_6 + HNO_3$. Aus den Mutterlaugen des salpetersauren Aethylcedriretes wird der *Nitrodiäthyläther* $C_6H_2.NO_2(OC_2H_5)_2.OH$ gewonnen. Pyrogallussäuretriäthyläther giebt ein Di- und ein Trinitroderivat. (Monatsh. **2.** 212—18. [10.*] März.)

Kleine Mittheilungen.

Tafel zur Verdünnung des Alkohols, von G. PFERSDORFF. In dieser Tabelle bedeuten die Zahlen der horizontalen Columnen die Grade des Alkohols, der zu verdünnen ist, und die der senkrechten die Grade des Alkohols, den man erhalten will.

	100°	95°	92°	90°	86°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	56°	55°	50°	45°	40°	35°	30°	25°	20°	15°
95°	917																				
	83																				
92°	873	952																			
	127	48																			
90°	850	926	973																		
	150	74	27																		
86°	800	872	916	941																	
	200	128	84	59																	
85°	790	861	904	929	987																
	210	139	96	71	13																
80°	730	796	836	858	912	324															
	270	204	164	142	88	76															
75°	673	733	770	791	841	851	921														
	327	267	230	209	159	149	79														
70°	620	676	710	729	775	784	849	921													
	380	324	290	271	225	216	141	79													
65°	560	610	641	658	700	708	767	832	903												
	440	390	359	342	300	292	233	168	97												
60°	510	556	584	600	637	670	698	757	822	910											
	490	444	416	400	363	330	302	243	178	90											
56°	470	512	538	552	587	594	643	701	758	839	921										
	530	488	462	448	413	406	357	299	242	161	79										
55°	460	501	526	541	575	582	630	683	741	821	901	978									
	540	499	474	459	425	418	370	317	259	179	99	22									
50°	415	452	475	488	518	525	568	616	669	741	813	883	902								
	585	548	525	512	482	475	432	384	331	259	187	117	98								
45°	380	414	435	447	475	481	520	564	612	678	745	808	826	915							
	620	586	565	553	525	519	480	436	388	322	255	192	174	85							
40°	335	365	383	394	418	424	458	497	540	598	656	712	728	807	881						
	665	635	617	606	582	576	542	503	460	402	344	288	272	193	119						
35°	290	316	332	341	362	366	397	430	467	517	569	617	630	698	763	865					
	710	684	668	659	638	634	603	570	533	483	431	383	370	302	237	135					
30°	255	278	292	300	318	322	349	378	411	457	500	563	554	614	671	762	879				
	745	722	708	700	682	678	651	622	589	543	500	437	446	386	329	239	121				
25°	225	245	257	264	281	284	308	334	362	401	441	478	489	542	592	671	775	882			
	775	755	743	736	719	716	692	666	638	599	559	522	511	458	408	329	225	118			
20°	185	201	211	217	231	234	253	274	298	330	362	393	402	445	486	552	637	725	822		
	815	799	789	783	769	766	747	726	702	670	638	607	598	555	514	448	363	275	178		
15°	150	163	171	176	187	189	205	222	241	267	294	319	326	361	394	447	517	588	666	810	
	850	837	829	824	813	811	795	778	759	733	706	681	674	639	606	553	483	412	334	190	
10°	110	119	126	129	137	139	150	163	177	196	215	234	239	265	289	328	379	431	488	594	733
	890	881	874	871	863	861	850	837	823	804	785	766	761	735	311	672	621	569	512	406	267

(Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine, Dec. 1880; Journ. Pharm. Chim. [5.] **3.** 271. März.)

Verbesserte Methode der Fuchsinbereitung. Anilinlösung wird mit so viel trocknem basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt, als noch eine Veränderung der Farbe stattfindet; auf 10 Thle. Anilin sind etwa 8—10 Thle. Quecksilbersalz nöthig. Man bringt nun das Gemisch in die Siedehitze, wobei sich Quecksilber abscheidet, und lässt es so lange sieden, bis es eine schöne bläulichrothe Farbe angenommen hat. Man trennt hierauf noch heiss das Quecksilber von der Flüssigkeit, worauf man letztere zu einem krystallinischen Teige erstarren lässt; derselbe wird nun mit Wasser wiederholt ausgekocht, aus welchen Abkochungen der Farbstoff während des Erkaltens sich absetzt; durch Zusatz von Kochsalz zu den Wässern kann man zuletzt den *rothen Farbstoff bis auf* den kleinsten Rest aus ihnen ausscheiden. Der auf dem

Filter gesammelte Niederschlag kann nur in Alkohol oder Holzgeist aufgelöst zum Färben gebraucht werden. (Pol. Notizbl. **36.** 95—96. März.)

Eine unzerbrechliche Masse für Ornamente, Spielwaaren etc., von J. W. Platonoff in Moskau (D. P.) wird hergestellt aus Leim, Wachs oder Harz, Glycerin und Mineralfarbe. Die Mischungsverhältnisse werden dabei je nach dem gewünschten Härtegrade verschieden genommen; eine Masse von 50 Thln. Leim, 25 Thln. Wachs oder Harz und 15 Thln. Glycerin mit der nöthigen Menge (ca. 30—35 p. c.) Mineralfarbe soll z. B. die Härte von Horn haben. Der Leim wird unter Zuführung von Dampf in einem Kessel in Glycerin aufgelöst; dabei wird das Wachs oder Harz und schliesslich die Mineralfarbe zugesetzt, und die flüssige Masse in Formen gegossen. (Pol. Notizbl. **36.** 96. März.)

Patente: H. Precht, Neu-Stassfurt. *Trennung des Chlornatriums und Chlormagnesiums vom Kaliummagnesiumsulfat im Kaïnit.* (D. P. 10637. 5. Aug. 1879. — J. Rainer, Wien. *Pepton aus Pflanzenstoffen.* Hierzu sollen namentlich die proteïnreichen Keimwürzelchen vom Malz dienen: Behandlung derselben mit Pepsinsäure haltigem Wasser, Neutralisiren der Säuren, Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol. (E. P. 3776 v. 19. Sept. 1879.) — J. V. Rickmann, London, und J. B. Thompson, New-Cross. *Verfahren und Apparat zur Erzeugung von Ammoniak.* Langsame Verbrennung der organischen Substanzen unter mässigem Zutritte von Luft und Wasserdampf, Auffangung des dabei entstandenen Ammoniaks in Säure. (D. P. 10889 v. 11. März 1880.) — P. Schützenberger und L. Naudin, Paris. *Bleichung von Pflanzenfasern.* Ein alkalisches Bad mit Natriumhydrosulfit. (E. P. 3290 v. 14. Aug. 1879.) — P. Stube, Paris. *Fabrication von Leucht- und Heizgas.* Darstellung von carburirtem Wassergas durch Injection von erhitztem Dampfe in einer mit glühenden Kohlen gefüllten Retorte. Leitung des entstehenden Wassergases durch eine zweite glühende Retorte mit Oel, Fett etc., Reinigen mit Kalkmilch etc. (E. P. 3302 v. 16. Aug. 1879.) — C. M. Tessié du Motay, Paris und A. J. Rossi, New-York. *Kälteerzeugung für Eisbereitungszwecke.* Ein Gemisch von zwei leichtflüchtigen Flüssigkeiten wird im Vacuum rasch verdampft und durch Condensation wieder verdichtet. Hauptsächlich wird schweflige Säure und Aether, oder Ammoniak und Aether, oder schweflige Säure und Schwefelkohlenstoff, oder schweflige Säure und Chloroform angewendet. (D. P. 11036 v. 8. Febr. 1880.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 21. **Chemisches Central-Blatt.** 25. Mai 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

H. Moissan, Ueber die *Darstellung und Eigenschaften des Chromchlorürs und des schwefelsauren Chromoxyduls.* Das erstere gewann PELIGOT, indem er bei höherer Temperatur ein beschränktes Volum Chlor auf überschüssiges Chromsesquioxyd, gemischt mit Chlor, einwirken liess; MOBERG erhielt es durch Einwirkung von Wasserstoff auf rothglühendes Chromsesquichlorid. Vf. hat es auf zweierlei Weise dargestellt: 1. durch Einwirkung von trockner Salzsäure auf geschmolzenes Chrom bei Rothglühhitze, wobei es vollständig weiss und krystallinisch erhalten wird; 2. durch Einwirkung von Salmiak auf Chromsesquichlorid ebenfalls bei Rothglühhitze; letzteres wird reducirt, und das entstehende Chromchlorür bildet weisse glimmerartige Blättchen, welche noch die Gestalt des Sesquichlorides haben. Die Zusammensetzung entspricht der Formel CrCl. Die Reaction findet aber erst nahe bei der Erweichungstemperatur des böhmischen Glases statt. Zur Darstellung grösserer Mengen wurde eine Porcellanretorte angewendet. Das Chromchlorid giebt mit Wasser bei Abschluss der Luft eine schöne blaue Lösung. Das Chromosulfat erhielt Vf. durch Einwirkung von Schwefelsäure auf essigsaures Chromoxydul. Zuerst wurde eine Lösung von Chromsesquichlorid durch Zink und Salzsäure reducirt und die entstandene blaue Lösung durch eine conc. Lösung von Natriumacetat gefällt. Operirt man unter geeigneten Bedingungen, so wird nur Chromacetat in Form eines rothen Salzes niedergeschlagen, welches durch Decantation ausgewaschen wird. Uebergiesst man dies noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine blaue Lösung, welche bei der Abkühlung sehr schöne blaue Krystalle von der Formel $CrO,SO_3\,7HO$ giebt. Man trocknet sie im Kohlensäurestrome. Die Krystalle sind isomorph mit Eisenvitriol. An der Luft absorbirt das Salz rasch Sauerstoff, und wie das Eisensulfat auch Stickoxyd, indem es sich damit braun färbt. Uebergiesst man das feuchte Chromoacetat mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher ebenfalls Chromosulfat, aber mit weniger Wasser, ist. (C. r. **92.** 792—94. [28.*] März. Paris.)

Carl Seubert, Ueber das *Atomgewicht des Platins.* Die Untersuchung hat nicht nur ergeben, dass das seither angenommene Atomgewicht des Platins Pt = 198 zu hoch, sondern auch, dass es, wie die Theorie voraussehen liess, kleiner als das des Goldes, Au = 196,2, ist. Das Platin nimmt in der Reihe Ir $<$Pt$<$Au nunmehr die Stelle ein, die ihm nach seinen Eigenschaften, so weit diese als Function des Atomgewichtes angesehen werden, zukommt. (LIEB. Ann. **207.** 1—50. Ende Febr.)

Theod. Willm, Zur Chemie der *Platinmetalle.* Diese neueren Untersuchungen im Zusammenhange mit früheren (**80.** 546; **81.** 37) ergeben folgende Beiträge zur Charakteristik einiger Platinmetalle.

1. Die auffallend leichte Löslichkeit, resp. Oxydirbarkeit der mit Eisen, Zink, Wasserstoff *oder ameisensaurem* Natrium gefällten Platinmetalle, besonders des

Palladiums * und Rhodiums in Salzsäure bei Gegenwart von Luft. 2. Das reine Rhodium besitzt eine Absorptionsfähigkeit zum Wasserstoffe, wie sie kaum das Palladium zeigt, für welches bis jetzt allein diese Fähigkeit constatirt war. Je nach seiner Abstammung aus seinen Chlorammoniumdoppelsalzen, beziehungsweise seiner verschiedenartigen Dichte und Oberflächenbeschaffenheit zeigt es die Absorption in grösserem oder geringerem Grade. 3. Die charakteristische, sei es auf Contact- oder Oberflächenwirkung, oder wirklich chemischer Affinität beruhende Eigenschaft der Platinmetalle: aus einer noch andere (unedle) metallische Beimengungen (namentlich Cu, Pb) enthaltenden Lösung durch reducirende Mittel nicht in reinem Zustande, sondern mit jenen Beimengungen zusammen ausgeschieden zu werden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 627—37. 28. März. [Febr.] St. Petersburg.)

E. Pomey, Ueber *Phosphorplatinverbindungen.* SCHÜTZENBERGER hat eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche von den beiden Körpern $PCl_3,PtCl_2$ und $(PCl_3)_2PtCl_2$ abstammen, darunter namentlich die beiden Aether

$$P(C_2H_5O)_3PtCl_2 \quad \text{und} \quad [P(C_2H_5O)_3]_2PtCl_2.$$

Vf. hat auf den ersten Aether Phosphorpentachlorid einwirken lassen, wobei sich unter Entwickelung von Aethylchlorid die Verbindung $PCl_3,PtCl_2$ bildete nach der Gleichung:

$$P(C_2H_5O)_3,PtCl_2 + 3(PCl_5) = 3(C_2H_5Cl) + PCl_3,PtCl_2 + 3(PCl_3O).$$

Durch Einwirkung von Brom in Kohlenstofftetrachlorid wurde ein rother Niederschlag von der Formel $P(C_2H_5O)_3,PtCl_2,Br_2$ erhalten; ferner versetzte er die Lösung des Aethers in Chlorkohlenstoff mit einer durch Chlor gesättigten Lösung von Chlorkohlenstoff, und erhielt eine Verbindung $P(C_2H_5O)_3,PtCl_2,Cl_2$. Beide Körper sind an der Luft veränderlich und lassen sich nicht aufbewahren. Endlich behandelte er den Aether mit Bromwasser und erhielt eine dunkelgelbe, in Alkohol lösliche krystallisirbare Verbindung von der Form $[P(C_2H_5O)_3]_2PtCl_2,Br_2$. (C. r. **92.** 794—95. [28.*] März. Paris. SCHÜTZENBERGER'S Laborat.)

J. M. Eder und **G. Pizzighelli,** Beiträge zur *Photochemie des Chlorsilbers.* (Monatshefte für Chem. **2.** 33—49. Jan.; C.-Bl. 1881. 147.)

Fr. Ruyssen und **Eug. Varenne,** Ueber die *Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure* bei Gegenwart von Wasser oder *löslichen Metallchloriden.* Mehrere Beobachter haben bereits auf die nicht unbedeutende Löslichkeit des Chlorsilbers in concentrirter Salzsäure hingewiesen. So u. A. in neuerer Zeit DITTE. Die Vff. haben eine genaue Untersuchung darüber ausgeführt, und zwar zunächst über die Löslichkeit in reiner concentrirter Salzsäure (44 p. c.) und dann bei zunehmender Verdünnung der letzteren, sowie bei Gegenwart von Metallsalzen.

1. *Salzsäure allein.* Der Versuch zeigt, dass für zunehmende Volume einer Silberlösung die Löslichkeit des Chlorides nahezu constant bleibt. Es ist bemerkenswerth, dass das Wasser, welches zum Lösen des Silbersalzes dient, obgleich es nothwendiger Weise die Säure verdünnt, doch die Löslichkeit in gleichem Verhältnisse nicht vermindert. Die als Lösungsmittel für das Silber zugesetzte Wassermenge variirte von 45—62 p. c., und die Unlöslichkeit vermehrte sich dabei im Verhältnisse von 352 : 824. Wenn ein und dieselbe Menge Silbersalz in der 2-, 3-, 4- und 8-fachen Wassermenge gelöst wird, so zeigt die Löslichkeit eine schwache Tendenz, sich in dem Maase, wie das Silber sich anhäuft, zu vermindern. Wenn dagegen die Menge des Silbersalzes in dem Verhältnisse (2, 3, 4, 8) wächst, ohne dass sich das Volum des Wassers ändert, so nimmt die Unlöslichkeit zu.

2. *Chlorsilber bei Gegenwart von Metallsalzen.* Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden. Wenn die Silbermenge constant bleibt und die der anderen Metalle zunimmt, so scheinen die Salze der letzteren die Löslichkeit ebenso zu vermindern wie Wasser allein; sie scheinen nur durch das Wasser zu wirken, welches sie enthalten, und eine Ausnahme bildet nur das Quecksilber, welches sich in eigenthümlicher Weise verhält. Wenn andererseits in einer Lösung das Metallsalz constant bleibt, und die Menge des Silbersalzes zunimmt, so scheinen die Metalle die Löslichkeit in ungünstigem Sinne zu beeinflussen. (C. r. **92.** 524—25. [7.*] März.)

Jean Krutwig, *Einwirkung von Chlor auf anorganische Silbersalze.* Bromsaures Silber giebt mit trocknem Chlor: Chlorbrom, Chlorsilber und Sauerstoff; jodsaures Silber:

---

* Uebergiesst man reines, durch Reduction der gelben Palladiumbase in Wasserstoff erhaltenes Palladium mit wenig Salzsäure und lässt bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so bildet sich in 1 bis 2 Tagen eine concentrirte, rein braungelbe Lösung von $PdCl_2$. Zusatz von Chlorammonium und Krystallisiren geben das wunderschöne charakteristische Salz Palladiumchlorürammonium in grossen grünen Säulen mit braunem Dichroismus.

Jodtrichlorid, Chlorsilber und Sauerstoff; schwefligsaures Silber: schweflige Säure, Sauerstoff und Chlorsilber; schwefelsaures Silber wird nicht direct zersetzt, zerfällt aber bei höherer Temperatur unter Einwirkung von Chlor in schweflige Säure, Chlorsilber und Sauerstoff. Chromsaures Silber giebt AgCl, Chromsäure und Sauerstoff; selenigsaures Silber: Selenigsäureanhydrid, AgCl und Sauerstoff; selensaures Silber verhält sich dem schwefelsauren analog; molybdänsaures Silber wird nicht angegriffen; übermangansaures Silber zersetzt sich stürmisch unter Feuererscheinung in Mangansuperoxyd, Chlorsilber und Sauerstoff. (Ber. Chem. Ges. **14.** 304—7. 28. [8.] Lüttich.)

Josiah P. Cooke, *Löslichkeit des Chlorsilbers.* Uebergiesst man frisch gefälltes flockiges Chlorsilber, nachdem es mit kaltem Wasser gewaschen, mit einer ziemlich grossen Menge von heissem Wasser, so erhält man in dem klaren Filtrate, sowohl auf Zusatz von salpetersaurem Silber, als auch von Salzsäure einen Niederschlag von Chlorsilber; durch Einwirkung des heissen Wassers wird das Chlorsilber ausserdem theilweise reducirt. Die lösende Wirkung des Wassers wird aufgehoben, wenn dasselbe etwas Silbernitrat gelöst enthält. Auch von lauwarmem und selbst von kaltem Wasser wird das Chlorsilber etwas gelöst. Bromsilber ist sowohl in kaltem, als auch in lauwarmem Wasser völlig unlöslich. (Sill. Amer. Journ. [3.] **21.** 220—22. März.)

R. Cowper, Ueber die Einwirkung von *Alkohol auf Quecksilbernitrat.* In der Absicht, knallsaures Quecksilber darzustellen, löste Vf. etwas Quecksilber in Salpetersäure, und durch einen Zufall blieb die Lösung einige Tage stehen, bevor sie mit Alkohol versetzt wurde. Nachdem dies geschehen, bildete sich beim Erhitzen ein Niederschlag, welcher nicht knallsaures Quecksilber war. Die Entstehung desselben ist zuerst von Soluro und Selmi beobachtet und später von Gerhardt näher untersucht worden, welcher die Verbindung als ein Aethylnitrat beschrieb, dessen Wasserstoff ganz durch Quecksilber ersetzt ist und das überdies noch mit einem Molekül Quecksilbernitrat und zwei Molekülen Wasser verbunden ist: $C_4Hg_5(NO_3)_2Hg(NO_3)_2 2H_2O$; allein dieses Präparat ist jedenfalls nicht umkrystallisirt und deshalb nicht rein gewesen. Vf. löste nun Quecksilber in seinem 12fachen Gewichte Salpetersäure von 1,3 spec. Gewicht und liess die Lösung stehen, bis alle rothen Dämpfe verschwunden waren und die Flüssigkeit völlig farblos erschien. Hierauf setzte er 12 Thle. Alkohol vom spec. Gew. 0,80 hinzu und erhitzte. Sobald ein Niederschlag entstand, wurde die Erwärmung unterbrochen. Der krystallinische Niederschlag wurde mit Alkohol und darauf mit Wasser gewaschen. Er wurde aus verdünnter Salpetersäure (1 Vol. : 4) umkrystallisirt, und gab bei der Analyse die Formel $(C_2H_2Hg_8O_2)(NO_3)_2$. Der Körper detonirt, wenn er mit Sand gemischt und geschlagen wird; erhitzt man ihn rasch, so explodirt er bei 129—130°; bei langsamer Erhitzung zersetzt er sich ruhig unter Zurücklassung von Quecksilberoxyd und Quecksilbernitrat. Er bildet sich auch ohne Erhitzung. Wird er mit rauchender Salpetersäure und Alkohol behandelt, so explodirt er. Man kann ihn als das Nitrat eines Radicals betrachten, welches aus Acetylen, verbunden mit Quecksilber und Quecksilberoxyd, besteht. Durch Behandlung mit Kalihydrat entsteht die Verbindung: $(C_2H_2Hg_8O_2)(HO)_2$. Durch Behandlung mit Kaliumoxalat bildet sich das Oxalat $(C_2H_2Hg_8O_2)C_2O_4$. Das Nitrat wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Mercaptan und Quecksilbersulfid zersetzt. (Chem. N. **43.** 140 bis 141. 25. [17.] März. London, Chem. Soc.)

Clemens Winkler, Ueber das Verhalten des *silberhaltigen Wismuthes beim Umkrystallisiren.* Unter Bezugnahme auf die Mittheilung von R. Schneider (S. 147) theilt Vf. die Resultate neuer Versuche mit, welche die von Letzterem gemachten Beobachtungen, dass aus flüssigem, im Erstarren begriffenem silberhaltigem Wismuth zuerst silberarmes Metall auskrystallisirt, während der grössere Theil des vorhandenen Silbers sich in dem flüssig gebliebenen Theile ansammelt, bestätigen und eine von ihm früher ausgesprochene gegentheilige Ansicht berichtigen. (Journ. prakt. Chem. **23.** 298—302. 10. Febr. [15. Jan.] Freiberg.)

W. E. Kay, Ueber die *Sulfide des Vanadins.* (Lieb. Ann. **207.** 50—67. Ende Febr.; C.-Bl. 1881. 39 und 148.)

4. Organische Chemie.

Oechsner de Koninck, Ueber die *fractionirte Destillation des rohen Chinoleïns und über die Oxydationsproducte des Lutidins.* 2,900 kg rohes Chinoleïn wurden der fractionirten Destillation unterworfen. Folgendes sind die günstigsten Bedingungen, um die Pyridinbasen zu erhalten. Man mengt 1 Thl. Cinchonin mit 3 Thln. kaustischem Kali und destillirt bis zum Auftreten dicker weisser Nebel; das Destillat besteht aus einem öligen und einem wässerigen Antheile; aus letzterem scheidet man durch Kali die im Wasser gelösten Alkaloïde ab. Schliesslich erhält man ein braunes, sehr dunkel gefärbtes Oel, welches man noch einmal rectificirt. Die 2,900 kg wurden auf diese Weise in folgende Fractionen getheilt: 90—110°; 110—130°; 130—160°; 160—175°; 175—190°; 190—205°;

205—220°; bis hierher bediente man sich eines Fractionirungsrohres nach BEL-HENNINGER mit 3 Kugeln; über 220° nahm man einen kleineren Apparat mit 3 kleineren Kugeln und sammelte noch die Fractionen: 220—230°; 230—235°; 235—250°. Ferner wurden die Fractionen 250—270°, 270—290°, 290—320° durch Destillation unter vermindertem Drucke gewonnen. Endlich isolirte man durch wiederholte Rectification folgende Fractionen behufs genauer Untersuchung: 165—170°; 170—175°; 175—185°; 185—190°; 190—200°; 200—205°; 205—214°; 214—221°; 221—225°; 225—230°.

Folgendes sind die Ergebnisse:

Das *Lutidin*, Siedep. 165°, und die beiden *Collidine*, Siedep. 180 und 195°, bilden sich in gleichen Mengen. Die Fraction, welche das *Parvolin* enthält, beträgt ungefähr die Hälfte derer, in welcher das Lutidin enthalten ist. Man isolirte auf diese Weise 120 g Lutidin und 50 g Parvolin. Die Fractionen, welche die Pyridinbase enthalten, nahmen über 160° beträchtlich zu. Bei 225° wird der Pyridingeruch schwächer, und es tritt dafür bald ein penetranter und unangenehmer Geruch auf, welcher den Basen des Chinoleïns zukommt. Derselbe variirt wenig zwischen 225 und 300°. Was den Geruch der Fractionen, welche die Pyridinbase enthalten, anbetrifft, so modificirt sich derselbe, je nachdem die eine oder andere der drei neuen Basen darin enthalten ist. Bei einiger Uebung ist es leicht, aus dem Geruche jede dieser Basen zu erkennen. Während der Destillation zeigte sich keine physiologische Wirkung, aber nach der Rectification trat jedesmal heftiger Kopfschmerz ein, welcher mitunter von Schwindel begleitet war, doch waren diese Erscheinungen niemals von langer Dauer und verschwanden an freier Luft.

Das rohe Chinoleïn beginnt bei 90° zu sieden und entwickelt fortdauernd Ammoniak.

Die *erste Fraction:* 90—110°. — Diese war wässerig und enthielt eine Base in Lösung, die einen starken und unangenehmen Geruch besass. Man sättigte sie mit Salzsäure und verwandelte sie in das Chloroplatinat, welches analysirt wurde und dabei die Formel $(CH_5N, HCl)_2PtCl_4$ ergab; nach ihren Eigenschaften und der Zusammensetzung des Platinsalzes ist diese Base *Methylamin*, welches durch Einwirkung des Kali auf das Cinchonin entstanden ist; bekanntlich bildet sich dasselbe auch bei der Einwirkung von Kali auf Caffeïn und auf Codeïn.

Zweite Fraction: 110—130°. — Diese Fraction ist nicht sehr reichlich; sie enthält noch Wasser und eine kleine Menge einer pyridinartig riechenden, in Wasser unlöslichen, in Salzsäure löslichen Base, welche nach der Analyse des Platinsalzes, $([C_7H_9NHCl]_2PtCl_4)$, und nach ihren Eigenschaften *Lutidin* ist; sie ist identisch mit dem in der folgenden Fraction enthaltenen Lutidin.

Dritte Fraction: 130—160°. — Dieselbe wurde 24 Stunden lang mit frisch geschmolzenem kaustischem Kali in Berührung gelassen, decantirt und rectificirt, wobei zwischen 130° und 150° nur wenige Tropfen übergingen; der Rest destillirte zwischen 150° und 160° und bestand fast ganz aus einem *Lutidin*, welches wahrscheinlich identisch mit dem Lutidin von ANDERSON ist. Es entstehen also bei der Destillation des Cinchonins mit Kali zwei Lutidine, welche man, wenn man mit genügenden Mengen rohen Chinoleïns arbeitet, durch fractionirte Destillation trennen kann. Bekanntlich können die Lutidine des animalischen Theers auf diesem Wege nicht getrennt werden. Das Chloroplatinat des in der Fraction 130—160° siedenden Lutidins ist goldgelb, während dasjenige des bei 165° siedenden orangeroth ist. In der Annahme, dass ein wenig des letzteren in der Fraction geblieben sein könne, wurde das gelbe Platinsalz zuerst mit Wasser und dann mit starkem Alkohol gewaschen. Am anderen Tage hatte sich eine sehr kleine Menge des orangerothen Salzes abgesetzt, und die alkoholische Mutterlauge gab nach dem Eindampfen auf $^1/_3$ kleine gelbe Krystalle, gemengt mit rothen Blättchen.

Die zweite und dritte Fraction enthielten also beide eine geringe Portion des höheren Lutidins, was sich leicht daraus erklärt, insofern die ersten Fractionen ausserordentlich gering waren, im Vergleiche mit der Fraction 160—175°.

Nach der Rectification der Fraction 160—165° stellte man das Platinsalz daraus dar und erhielt ein Gemenge von gelben und orangerothen Blättchen, welche man unter der Lupe leicht unterscheiden konnte. Diese Fraction, welche GREWILLE WILLIAMS durch Destillation von Cinchonin mit Kali erhielt, schliesst also ein Gemenge der beiden Lutidine ein.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass in den ersten Fractionen des rohen Chinoleïns weder Pyridin noch Picolin enthalten ist, wie WILLIAMS angiebt; wahrscheinlich rührt diese Differenz daher, dass das Chineolin unter abweichenden Bedingungen dargestellt war. Ebenso wenig wurde Pyrrol gefunden.

Oxydation des bei 165° siedenden Lutidins. Da durch Behandlung mit Chromsäuremischung in der Wärme hierbei keine Nicotinsäure erhalten werden konnte, so schritt Vf. zu einer behutsamen Oxydation durch Kaliumpermanganat in der Kälte. Er hoffte eine Dicarbonsäure zu erhalten und die Natur derselben zu bestimmen. Bekanntlich er-

hielt Weidel durch Oxydation des Lutidingemenges aus dem Dippel'schen Oele als Hauptproducte zwei isomere Dicarbonsäuren: die *Isocinchomeronsäure* und die *Lutidinsäure*. Das Lutidin wird allgemein als *Dimethylpyridin*, $C_5H_3N(CH_3)_2$, angesehen und die Säure, welche daraus entstehen kann, müsste dann die Constitution $C_5H_3N(CO_2H)_2$ haben. 33 g Lutidin wurden 3 Monate lang, mit 146 g Kaliumpermanganat in 6 l Wasser gelöst, in Berührung gelassen. Von Zeit zu Zeit schüttelte man die Flüssigkeit um und setzte eine gewisse Menge fein gepulverten Natriumdicarbonates zu, um die Entfärbung zu beschleunigen; nach 3 Monaten war dies erreicht. Man sammelte 40 g eines in Alkohol sehr löslichen Kaliumsalzes, welches nach dem Verdunsten des Alkohols durch eine kleine Menge Wasser aufgenommen wurde. Die Flüssigkeit wurde mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt, wodurch sich ein blauer, grünmetallisch schimmernder Niederschlag bildete, welcher gewaschen, in Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die auf solche Weise erhaltene Säure stellt unter dem Mikroskop prismatische Nadeln dar; sie ist sehr löslich in warmem Wasser und in lauwarmem Alkohol, schmilzt bei 230—231° und beginnt bei 250° zu sieden, wobei sie in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen sublimirt. Die Analyse ergab die Formel $C_6H_5NO_2$, die des Kaliumsalzes $C_6H_4KNO_2$, des Silbersalzes $C_6H_4AgNO_2$; auch das Kupfersalz, welches durch Einwirkung von essigsaurem Kupfer auf das Kaliumsalz entsteht, wurde analysirt und ergab die Formel $C_6H_4NO_2.Cu.OH$. Hiernach erweist sich die Säure als identisch mit der *Nicotinsäure*, welche Huber, Weidel und Laiblin durch directe Oxydation des Nicotins erhalten haben, und es könnte sein, dass das bei 165° siedende Lutidin, wie Wischnegradsky annimmt, *Aethylpyridin* ist. In diesem Falle würde die Gruppe $CH_2—CH_3$ bei der Oxydation nur ein Carboxyl geliefert haben. Nach einer anderen Hypothese wäre das fragliche Lutidin ein *Dimethylpyridin*, in welchem die beiden (CH_3)-Gruppen in der Orthostellung sind; es würde sich dann die eine der beiden Methylgruppen leicht oxydirt und als Ameisensäure abgeschieden haben. Allein diese Hypothese darf nur mit grosser Reserve angenommen werden, da unsere Kenntnisse über die Pyridinreihe noch nicht genügend sind, um sie vollständig der aromatischen Reihe zu assimiliren. Weidel hat höchst wahrscheinlich dasselbe Lutidin unter den Händen gehabt, als er das Gemenge der zwischen 150 und 170° siedenden Pyridinbasen aus dem Dippelöle oxydirte. In der That erhielt er dadurch eine geringe Menge Nicotin- und Isonicotinsäure. (Bull. Par. **35.** 296—303. 20. März. Paris, Soc. Chim.; C. r. **92.** 413—16.)

E. A. Kehrer und **B. Tollens,** Ueber die bei der *Reaction von Jodwasserstoff auf Lävulinsäure als Nebenproduct auftretenden Kohlenwasserstoffe*. Die in der vorigen Abhandlung erwähnte ölige Schicht wurde mit Wasser und kohlensaurem Natrium gewaschen, mit Chlorcalcium und, da eine Probe mit Natrium sich kaum veränderte, mit letzterem Metall längere Zeit in Berührung gelassen, wobei nur kaum zu bemerkende Gasentwicklung auftrat. Beim darauf folgenden Destilliren stieg der Siedepunkt rasch auf ca. 127°, dann langsamer auf gegen 280°, ohne dass bei irgend einem Punkt der Siedepunkt constant zu sein schien, nur musste gegen 180° die Flamme bedeutend verstärkt werden, damit die Destillation im Gange blieb. Auch bei erneuten Destillationen gelang es nicht, irgend einen constanten Siedepunkt zu erhalten, und man fing deshalb das Destillat aufs Geradewohl in Fractionen auf, von welchen die Portionen 130—160° (I.) und 200—265° (II.) analysirt wurden. Man fand:

I. 85,69 C und 14,08 H,
II. 86,74 C und 12,67 H.

Diese Zahlen beweisen, dass Kohlenwasserstoffe vorliegen, und die Differenz zwischen den Resultaten beider Fractionen zeigt, dass in dem höher siedenden Liquidum der Wasserstoff dem Kohlenstoffe gegenüber vermindert ist. Als Formeln, welche annähernd den gefundenen Zahlen entsprechen, mögen folgende genannt werden:

	$C_{10}H_{20}$	$C_{10}H_{18}$	$C_{15}H_{28}$	
C	85,71	86,96	86,54	p. c.
H	14,29	13,04	13,46	„

Es ergiebt sich, dass die Kohlenwasserstoffe wenigstens nicht völlig der Reihe der Paraffine oder der gesättigten Kohlenwasserstoffe angehören, da die letzteren mehr Wasserstoff, als gefunden wurde, enthalten. Jedenfalls ist es ein in der kleinen vorliegenden Quantität nicht zu trennendes Gemenge, und dies wurde durch die Behandlung mit rauchender Salpetersäure bestätigt, welche bekanntlich die Paraffine nicht angreift. Rauchende Salpetersäure griff die Kohlenwasserstoffe zum Theil an, liess jedoch einen anderen Theil selbst in der Siedehitze ungelöst, während sich aus der Säure nach Zusatz von Wasser ein Oel abschied.

Da die Paraffine von ungefähr dem Siedepunkte der analysirten Kohlenwasserstoffe

mehr Wasserstoff als gefunden wurde, enthalten, so musste der beigemengte Kohlenwasserstoff bedeutend weniger Wasserstoff besitzen, und die Vermuthung lag nahe, dass Glieder der aromatischen Gruppe vorhanden waren. In der That gab das aus der Salpetersäure durch Wasser abgeschiedene Oel, in Alkohol gelöst und nach HOFMANN's Methode mit Natriumamalgam, Aether und nachher Chlorkalklösung behandelt, eine Reaction, welche zwar weniger schön als mit einem Tropfen Anilin, aber doch der mit einem Tropfen Benzol auf dieselbe Art mit Salpetersäure, Natriumamalgam etc. erhaltenen Reaction sehr ähnlich war.

Brom wurde durch die niedriger siedenden Portionen der Kohlenwasserstoffe nicht entfärbt, es färbten im Gegentheile die eindringenden Bromdämpfe die Flüssigkeit violetroth; die höher siedenden Portionen zeigten, mit einem Tropfen Brom versetzt, Erwärmung und Bildung von Bromwasserstoff, der als solcher entwich, ohne dass Entfärbung eintrat. Jod löste sich ohne Einwirkung. (LIEB. Ann. **206**. 248—50. 15. Jan. [Sept. 1880.] Göttingen.)

Peter Claësson, Ueber eine *Verbindung zwischen Rhodanessigsäure und Carbaminthioglykolsäure.* Unter Berücksichtigung einer früheren Angabe (**76**. 626) theilt Vf. mit, dass die obige Verbindung erhalten wird, wenn man eine Aetherlösung von Rhodanessigsäure verdunstet. Ihre Constitution ist:

$$C(NH)(SCH_2COOH)(NHCOSCH_2COOH),$$

sie ist demnach Carboimidocarbamindithioglykolsäure. (Ber. Chem. Ges. **14**. 731—32. 11. April. [21. März.])

Peter Claësson, Ueber *Rhodanuressigsäure.* Bei der Destillation des Rhodanessigäthers erhielt HEINTZ als Rückstand in der Retorte einen schwarzen Körper, aus welchem eine farblose krystallisirbare Verbindung dargestellt werden konnte. Da sie dieselbe Zusammensetzung wie Rhodanessigäther hatte, wurde sie Pseudorhodanessigäther genannt. HEINTZ führte die Verbindung erst in Kali- dann in ein Bleisalz über. Dieses wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Da er aber aus dem Filtrate zwei verschiedene Verbindungen erhielt, deren Analysen Zahlen gaben, die nicht mit der Rhodanessigsäure passten, wurde die weitere Untersuchung aufgegeben. Vor einigen Jahren hat Vf. diese Verbindung als polymere Form des Rhodanessigäthers angesprochen.

Vf. bringt jetzt Thatsachen bei, welche dies beweisen. Verseift man die durch Destillation des Rhodanessigäthers erhaltene dreifache polymere Form desselben mit Kalilauge und zersetzt das krystallinische Kaliumsalz, so erhält man die freie Rhodanuressigsäure. Von dieser hat Vf. verschiedene Salze dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 732 bis 734. 11. April. [21. März.])

Rudolf Andreasch, *Synthese der methylirten Parabansäuren, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestrophans.* Von diesen Säuren sind die beiden Thioparabansäuren neu, die beiden sauerstoffhaltigen Methylparabansäuren, die durch Entschwefelung der ersteren erhalten wurden, sind identisch mit den von MALY und HINTEREGGER durch Oxydation aus Theobromin und Caffeïn erhaltenen.

Die Methylthioparabansäure wurde erhalten aus Methylthioharnstoff, indem man diesen in das Cyanid überführte und letzteres mit Salzsäure kochte, nach den Gleichungen:

$$CS<\begin{matrix}NHCH_3\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} = CS<\begin{matrix}NCH_3-C=NH\\|\\NH\ \ -C=NH\end{matrix} \qquad 1)$$

und

$$CS<\begin{matrix}NCH_3-C=NH\\|\\NH\ \ -C=NH\end{matrix} + 2H_2O + 2HCl = CS<\begin{matrix}NCH_3-CO\\|\\NH\ \ -CO\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Die Methylthioparabansäure lässt sich dem Reactionsgemenge durch Aether entziehen, sie bildet hochgelbe, Centimeter lange, aber schmale und sehr dünne Blätter. Wird sie mit Silbernitrat im Wasserbade erwärmt, so tauscht sich der Schwefel gegen Sauerstoff aus, und man erhält fast quantitativ die Methylparabansäure:

$$CS<\begin{matrix}NCH_3-CO\\|\\NH\ \ -CO\end{matrix} + 2AgNO_3 + H_2O = CO<\begin{matrix}NCH_3-CO\\|\\NH\ \ -CO\end{matrix} + 2HNO_3 + Ag_2S.$$

Für die Dimethylthioparabansäure war Ausgangspunkt der Dimethylthioharnstoff, welcher durch Einwirkung von Methylsenföl auf Methylamin erhalten wurde. Er bildet nur einen dicken farblosen Syrup. Durch aufeinander folgende Einwirkung von Cyangas *und heisser Salzsäure* wurde, entsprechend den obigen Gleichungen, die Dimethylthio-*parabansäure* (= Phiocholestrophan) erhalten. Auch sie lässt sich durch Aether aus-

schütteln und krystallisirt daraus in schönen citronengelben Tafeln und Prismen. Sie schmilzt bei 112,5° und ist unzersetzt flüchtig. Behandlung mit Silbernitrat giebt analog den monomethylirten Säuren quantitativ das Cholestrophan.

Schliesslich werden zwei Reactionen beschrieben, welche für sämmtliche Parabansäuren (es sind acht Säuren darauf untersucht worden) gemeinsam sind und zu deren Erkennung dienen können. (Wien. Anz. 1881. 80—81. [31.*] März. Graz.)

Etard, Untersuchungen über die *oxydirende Wirkung des Chromoxychlorides (Chlorochromsäure)* auf organische Körper. Darstellung und Eigenschaften des Chromoxychlorides; Einwirkung desselben auf Toluol, Benzylchlorid und p-Bromtoluol; Synthese des Bittermandelöles; Einwirkung auf Aethylbenzol und die Dimethylbenzole, auf Propylbenzol, Cymol, Diäthylbenzol und Terpene; Synthese der Cuminaldehyde; Einwirkung auf Benzol, Nitrobenzol und Nitrotoluol; Synthese von Chinonen; Einwirkung auf fette Kohlenwasserstoffe, Anethol, Phenol und verschiedene Säuren. (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 218—86. Febr.; C.-Bl. 1879. 101.)

A. Bartoli und **Papasogli,** *Synthese organischer Säuren durch Elektrolyse von Wasser mittels Kohleelektroden.* In einer Untersuchung über die Gesetze der galvanischen Polarisation hatte A. Bartoli beobachtet, dass wenn er als positive Elektroden Graphit, Retortenkohle oder gut leitende Holzkohle benutzte, diese nach einer mehr oder weniger langen Zeit zerfallen, und sich in feines Pulver verwandeln, das sich am Boden des Voltameters ansammelt; hingegen wurde kein Zerfallen beobachtet, wenn die Kohle die negative Elektrode bildete. Er hat nun im Verein mit G. Papasogli die Ursache dieser Erscheinung zu ermitteln gesucht und hierbei weiter gefunden, dass das Volum des Gases, welches sich an der positiven Kohleelektrode entwickelt, stets viel kleiner ist als das halbe Volum des an der negativen Elektrode, an einem Platindraht, sich entwickelnden Gases. Der verschwundene Sauerstoff musste daher in bestimmte Verbindungen eingegangen sein, mit deren Auffindungen sich die Vff. eingehender beschäftigt haben.

Gleich bei den ersten Versuchen zeigte sich eine Verschiedenheit im Verhalten der einzelnen Kohlearten. Bildete Graphit die positive Elektrode, angesäuertes Wasser den Elektrolyten und lieferte eine Kette von 5—10 Bunsen'schen Elementen den Strom, so zerfiel die Elektrode in kleine Partikel, die erst die Flüssigkeit trübten und dann schnell zu Boden sanken. An dem Graphit entwickelte sich Gas, aber sein Volum war kleiner als die Hälfte des am negativen Pol entwickelten Wasserstoffs. Der Zerfall des Graphits war ein so schneller, dass nach einer bestimmten Zeit die ganze eingetauchte Elektrode zerstört war. Dasselbe beobachtete man in einer Lösung von Essigsäure, von Kali- oder Natronhydrat, doch war hier die Gasentwickelung wenig merklich. In einer Lösung von Ammoniak beobachtete man hingegen selbst bei einem Strom von 60 Bunsens keinen Zerfall, aber eine reiche Gasentwickelung; desgleichen in concentrirten Lösungen von Carbonat oder Dicarbonat des Kali oder Natron. Es wurde hierbei die als positive Elektrode benutzte Kohle theilweise in Kohlensäureanhydrid verwandelt, wovon man sich überzeugte, wenn man als Elektrolyten Barythydrat benutzte; es bildete sich dann nämlich ein weisser Niederschlag, der gesammelt und mit Salzsäure behandelt Kohlensäure gab.

Die Retortenkohle verhielt sich anders. Sie war vorher sorgfältig gereinigt, enthielt aber bei der Analyse in dem verwendeten Zustande noch auf 100 Kohle 0,07 Wasserstoff; als Elektrolyte wurden benutzt: destillirtes Wasser, Lösungen von Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Lösungen von Kali, Natron, Ammoniak, Kalicarbonat, Natroncarbonat und Baryt. In allen diesen Fällen beobachtete man bei Anwendung eines hinreichend intensiven Stromes eine beträchtliche Abnutzung der positiven Elektrode, wobei sich am Boden des Gefässes ein Schlamm ansammelte, der hauptsächlich aus sehr kleinen Kohlepartikelchen bestand, ferner sah man eine schwarze Färbung der Elektrolyte, die nicht von suspendirten Partikelchen bedingt war, da sie weder durch wiederholtes Filtriren, noch beim Stehen während mehr als eines Jahres schwächer wurde. Gutleitende Holzkohle verhielt sich als positive Elektrode in den genannten Flüssigkeiten ganz ebenso wie Retortenkohle.

Was nun die bei diesen Elektrolysen entstehenden Verbindungen betrifft, so beschränkten sich die Vff. in ihrer Mittheilung auf den Bericht über einige Untersuchungen, die sie ausgeführt mit destillirtem Wasser und mit einer Lösung von Kalihydrat als Elektrolyt, und mit Retortenkohle oder Graphit als positiver Elektrode. Bei den Versuchen mit destillirtem Wasser hatte das Voltameter eine Capacität von 3 Litern, die negative Elektrode bestand aus einer Platinplatte von 2 qcm Oberfläche und die positive aus drei Stäbchen gereinigter Gaskohle. Das Voltameter stand in einem Behälter, in dem des durch Eis abgekühlt war. Nachdem 24 Stunden lang ein Strom von der elektromotorischen Kraft 1200 Daniell hindurchgegangen war, nahm die Flüssigkeit eine leichte dunkle Färbung an; nach 48 Stunden hatte die Färbung zugenommen, und man begann einen merklichen *Zerfall der Kohle* zu beobachten, die Flüssigkeit hatte eine schwach-

saure Reaction, und ihr Widerstand war bedeutend vermindert. Es wurden dann statt der 1200 DANIELL 100 BUNSEN'sche Elemente benutzt, und der Strom 94 Stunden durch die Flüssigkeit geschickt; nachdem die Flüssigkeit besserleitend geworden, wurde die Kette auf 40 BUNSEN reducirt, welche 5 Tage thätig waren, und dann auf 20 BUNSEN'sche Elemente, welche 20 Tage wirkten. Nach dieser Zeit waren die Kohlen ganz zerfallen, am Boden war ein Absatz von 4 cm Dicke, die Flüssigkeit hatte eine Dintenfarbe, und war stark sauer. Die Flüssigkeit wurde nach Beendigung des Versuchs decantirt, und der Bodensatz ausgewaschen bis zur Erschöpfung der Säure. Es wurde nun eine qualitative Analyse der in der Flüssigkeit enthaltenen Säure vorgenommen, welche zu dem Resultate führte, dass dieselbe Mellithsäure und Hydromellithsäure sei. (FR. SCHULZE erhielt bereits 1871 [C.-Bl. **71.** 643] durch Oxydation von Kohle mittels Uebermangansäure Mellithsäure).

Auch wenn als Elektrolyt eine Lösung von Kalihydrat benutzt wurde, fand sich am Schlusse des Versuches in der Flüssigkeit neben anderen Körpern eine beträchtliche Menge von Mellithsäure und Hydromellithsäure. Es zeigte sich überhaupt eine grosse Analogie zwischen den Producten, die man mit Wasser als Elektrolyten erhalten, und den mit der Kalilösung erhaltenen.

Eine nähere Beschreibung der Reactionen, welche die hier angegebenen, und andere nicht näher bestimmte Producte der Elektrolyse ergeben, ferner die Schilderung der bisher erhaltenen Producte bei Anwendung der anderen oben bereits angedeuteten Elektrolyte wird den Gegenstand einer nächstdem zu publicirenden grösseren Abhandlung bilden. (Il nuovo Cimento [3.] **8.** 278; Naturf. **14.** 122—23.)

W. Ramsay, Ueber die *Volume einiger Verbindungen der Benzol-, Naphtalin-, Anthracen- und Phenanthrenreihe.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 63—66; C.-Bl. 1881, 179.)

L. Bordet, Ueber den *Korktheer.* Seit einiger Zeit fabricirt man Leuchtgas aus Korkabfällen, eine Industrie, welche von COMBE d'ALMA ins Leben gerufen ist. Durch diesen erhielt Vf. eine Quantität der dabei abfallenden Condensationsproducte. Dieselben bestehen aus zwei Schichten einer wässerigen von schwachsaurer Reaction und einem dunkelbraunrothen, sehr flüssigen Theer. Die wässerige Lösung hat die grösste Aehnlichkeit mit der, welche man bei der trockenen Destillation des Holzes gewinnt, d. h. sie enthält hauptsächlich Essigsäure und Methylalkohol, allein ausserdem noch eine ziemlich beträchtliche Menge von Ammoniak, welches indessen durch die Säure vollständig neutralisirt ist. Als Nebenbestandtheile wurden darin ferner Cyanwasserstoff und die höheren Homologen der Essigsäure, namentlich Propionsäure, sowie etwas Methylamin nachgewiesen.

Der Theer ist wenig dichter als Wasser, sein Geruch ist eigenthümlich und weit aromatischer, als der des Steinkohlentheeres. In der Ruhe scheidet er sich von Wasser vollständig, so dass seine Destillation sehr leicht ist. Folgendes sind die Resultate:

Leichtes Oel bis 210° übergehend	27
Schweres braunes Oel, dichter als Wasser	27
Grün fluorescirendes Oel	11
Trockner Rückstand und Verlust	35
	100.

Die weniger flüchtigen Theile des leichten Oeles scheiden in der Kälte reichliche Mengen von Naphtalin ab; dieses Oel verliert, mit Natron behandelt, nur wenig an Volumen; durch Schwefelsäure wird es nicht angegriffen und giebt auch fast nichts davon ab. Nach diesen Behandlungen besteht es aus einem Gemenge aromatischer Kohlenwasserstoffe, von denen Benzol und Toluol überwiegen. Nach den Resultaten einer fractionirten Destillation glaubt Vf. den Gehalt des Korktheeres an reinem Benzol mindestens auf 4 p. c., und an Toluol auf 3 p. c. abschätzen zu dürfen. Dieses Ergebniss ist weit höher, als das des Steinkohlentheeres. Das schwere Oel tritt an Natronlauge nur geringe Mengen von Phenolen ab, welche sonach im Korktheere weniger reichlich enthalten sind, als im Steinkohlentheere. Das grün fluorescirende Oel, welches man erhält, wenn man die Destillation des Theers bis über den Siedepunkt des Quecksilbers hinaus fortsetzt, ist wie das entsprechende Oel des Steinkohlentheers durch die Gegenwart von Anthracen charakterisirt. Vf. konnte daraus eine ansehnliche Menge in reinem Zustande abscheiden.

Im Ganzen ergiebt sich, dass, abgesehen von den Gasen, die Destillation des Korks analoge Producte giebt, als die der Steinkohle und die der harten Hölzer, doch treten wiederum nach beiden Richtungen hin Verschiedenheiten auf, was sich durch die elementare Zusammensetzung der drei Substanzen: Holz, Kork und Steinkohle erklärt. In der That enthält der Kork nach den bekannten Analysen mehr Wasserstoff als die Steinkohle, und bedeutend weniger Sauerstoff als das Holz. Hieraus erklärt es sich, dass der Kork-

theer mehr Kohlenwasserstoffe als der Steinkohlentheer, und weniger sauerstoffhaltige Producte als der Holztheer enthält. Mit der Steinkohle verglichen, ist der Sauerstoffgehalt des Korks indessen noch sehr beträchtlich, und deshalb kann bei der Destillation Essigsäure auftreten, allein zugleich fragt es sich, warum die oxydirten Körper weniger reichlich sind.

Hier kommt sicher ein anderer Umstand in Betracht. Das Holz wird nämlich in der Industrie bei 400—500° destillirt, und diese relativ niedrige Temperatur ist für die Entstehung sauerstoffhaltiger Körper mit complicirtem Molekül, wie die mehratomigen Phenole und Ketone, besonders günstig. Der Kork dagegen wird unter den Bedingungen destillirt, wie die Steinkohle, d. h. bei 900—1000°, und bei dieser Temperatur sind es namentlich die Kohlenwasserstoffe, welche sich bilden. (C. r. **92.** 728—30. [21.*] März.)

Albert R. Leeds, Ueber die *Einwirkung von Untersalpetersäure auf aromatische Körper.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 482—85. 14. März. [8. Febr.] Hoboken; C.-Bl. 1881. 71.)

Watson Smith, Ueber die Natur gewisser *flüchtiger Producte im rohen Steinkohlentheerbenzol.* Nach mehrwöchentlichem Fractioniren gewann Vf. drei Producte: 1. Siedep. 40—53°; 2. Siedep. 81—82°; 3. Siedep. über 82°. Nr. 1 enthielt Schwefelkohlenstoff, welcher ungefähr 6 p. c. von der Menge des rohen Benzols beträgt. Nr. 2 war reines Benzol. Die Angaben von VINCENT und DELACHANAL und von WITT, dass im Steinkohlentheerbenzol Alkohol vorkomme, konnte Verf. nicht bestätigt finden. (Chem. N. **43.** 142. 25. [17.] März. London, Chem. Soc.)

J. Herzig, Ueber die Einwirkung von *Schwefelsäure auf Mono-, Di- und Tribrombenzol.* Verf. fand, dass bei der Reaction von Schwefelsäure in höherer Temperatur im Allgemeinen ein Theil des Bromproductes oxydirt wird, während das Brom in statu nascendi den anderen Theil höher bromirt. So erhielt er aus Monobrombenzol Dibrombenzolsulfosäure, neben zwei isomeren Monobrombenzoldisulfosäuren. Die höher bromirten Benzolsulfosäuren sind bei der Reactionstemperatur nicht beständig, und infolge dessen erhält man beim Dibrombenzol (1.4) die höheren Bromide selbst, und zwar das bei 137° schmelzende Tetrabrombenzol (1.2.4.5) und Hexabrombenzol. Endlich liefert Tribrombenzol (1.3.5) hauptsächlich Hexabrombenzol. In beiden letzteren Fällen wurde als Beweis für die Oxydation in den abströmenden Gasen Kohlensäure nachgewiesen. (Wien. Anz. 1881. 61; Monatsh. **2.** 192—200. [10.*] März. Wien, BARTH's Lab.)

J. V. Janovsky, Ueber eine neue *Azobenzoldisulfosäure.* Die höheren Substitutionsproducte des Azobenzols wurden immer nur mit Ausnahme der Nitroverbindungen indirect erzeugt, entweder durch Oxydation substituirter Amidoverbindungen oder durch Reduction substituirter Nitroverbindungen. Es ist klar, dass in diesem Falle immer nur symmetrische Isomerien entstehen, also Isomerien, die in beiden Kernen des Azobenzols (Toluols) die substituirenden Reste in der Ortho-, Meta- oder Parastellung enthalten (die N-Gruppe im Orte 1 gedacht). In der vorliegenden Arbeit wurden zuerst die durch directe Einwirkung von krystallisirter Schwefelsäure auf Azobenzol erhaltenen Derivate beschrieben, von denen eines isolirt und der Analyse nach die Formel: $C_6H_3(SO_3H)^2N = N.C_6H_5$ besitzt. Auch die Salze der Säure, sowie die bei der Bildung der Säure auftretenden Nebenproducte wurden untersucht und sollen in Kürze ausführlicher beschrieben werden. (Wien. Anz. 1881. 56—57; Monatsh. **2.** 219—23. [10.*] März. Reichenberg.)

J. Barsilowsky, Ueber die *Azoderivate des Toluols.* Während schon vor längerer Zeit GLASER Azobenzol erhalten hat, indem er Anilin mit übermangansaurem Kali oxydirte, so sind die Homologen und Analogen des Anilins dieser Behandlung noch nicht unterworfen worden. Vf. hat die Methode auf die drei isomeren Toluidine auszudehnen versucht. Mit p-Toluidin wurden unbefriedigende Resultate erhalten. Vf. wendete deshalb zur Oxydation rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung an, indem er dieselbe nach folgender Gleichung auf schwefelsaures p-Toluidin zur Anwendung brachte:

$$2K_6Fe_2Cy_{12} + 6KOH + (C_7H_7NH_2)_2H_2SO_4 = (C_7H_7N)_2 + 6H_2O + 4K_4FeCy_6 + K_2SO_4.$$

Es wurde ein gelber und ein rother krystallinischer Körper erhalten. Jener bildet nach dem Umkrystallisiren schöne orangefarbene Krystalle, die bei 144° schmolzen, und gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften, sowie im chemischen Verhalten dem p-Azotoluol von PETRIEFF; er giebt in alkoholischer Lösung, mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt, *Hydrazotoluol,* welches sich unter dem Einflusse concentrirter Säuren in das isomere Toluidin (MELMS) verwandelt. — Der rothe krystallinische Körper hat dieselbe Zusammensetzung wie das Azotoluol, oder mindestens eine sehr ähnliche; er schmilzt bei 244 bis 245°, giebt bei der Reduction mit Ammoniumsulfhydrat ein Hydrazoderivat, und es läge demnach ein interessanter Fall von Isomerie vor; der Körper kann aber auch ein Polymeres des Azotoluols sein und seine Formel ist dann $n(C_7H_7N)$; er würde sich dann aus dem *p-Toluidin in einer* verwickelteren Reaction bilden. Um hierüber zu ent-

scheiden, wurde zuerst das Nitroderivat dargestellt, dessen Analyse zu einer der Formeln $C_{14}H_{11}(NO_2)_3N_2O$ und $C_{28}H_{20}(NO_2)_6N_4O$ führte. Die analytischen Daten gestatten den Schluss, dass die Gruppe C_7H_7N mindestens 2 Mal bei der Bildung je eines Moleküls der neuen Azoverbindung betheiligt ist.

Zur weiteren Aufklärung wurde die Darstellung von Halogenderivaten versucht, jedoch ohne Erfolg. Mehr Anhaltspunkte gab das Studium der Hydrazoverbindung, welche sich in ihren chemischen Eigenschaften wesentlich von den Hydroderivaten des o- und p-Azotoluols unterscheidet. Während letztere durch Säuren in die isomeren Toluidine verwandelt werden, löst sich das Hydroderivat der neuen Azoverbindung in Säuren, ohne irgend welche Umlagerung, und scheidet sich nach Zusatz eines Alkalis unverändert wieder ab.

Besonders charakteristisch ist die Verbindung mit Oxalsäure, welche analysirt wurde und Zahlen gab, die für eine der Formeln $(C_{14}H_{16}N_2)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$ und $C_{28}H_{30}N_4.C_2H_2O_4 + H_2O$ passen. Durch Einwirkung von Chloracetyl erhielt man ein Derivat von der Formel:

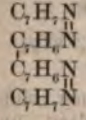
$$C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2 \quad \text{oder} \quad C_{28}H_{26}N_4(C_2H_3O)_4.$$

Das Studium des rothen Körpers und seiner Derivate schliesst also die Möglichkeit der Formel $C_{14}H_{14}N_2$ für denselben nicht aus. Es wäre das die Formel eines nach KEKULÉ'S Theorie zu erwartenden, aber noch nicht dargestellten isomeren Azotoluols. Vf. hielt es deshalb für interessant, die Darstellung des bisher unbekannten m-Azotoluols durch Reduction von m-Nitrotoluol, sowie durch Oxydation von m-Toluidin zu versuchen. Auf ersterem Wege erhielt man durch Anwendung von Zinkstaub und alkoholischem Kali schöne, bis 4 mm lange orangefarbene Krystalle, welche sowohl ihrer Bildung nach als auch auf Grund der analytischen Resultate als m-Azotoluol anzusprechen sind. Die daraus dargestellte Hydroazoverbindung (durch Einwirkung von Schwefelammonium auf die alkoholische Lösung) wurde nur in Form eines farblosen Oeles erhalten, dessen Eigenschaften dasselbe für die Analyse nicht geeignet erscheinen liessen; durch Säuren scheint sie bei gewöhnlicher Temperatur in flüssiges Toluidin übergeführt zu werden. — Um auf dem anderen Wege zur Darstellung des m-Azotoluols zu gelangen, wurde m-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure zu m-Toluidin reducirt und die Lösung des Sulfates mit rothem Blutlaugensalze und Kali oxydirt. Man erhielt hierbei schöne gelbe, zu Aggregaten vereinigte Nadeln, die wie kleine Schneeflocken aussahen. Dieser Körper schmilzt bei 219° zu einer gelben Flüssigkeit, ist stickstoffhaltig, wird durch concentrirte Kalilauge nicht angegriffen, in conc. Schwefelsäure aufgelöst. Die Lösung ist im durchfallenden Lichte dunkelviolet, im auffallenden Lichte grün; beim Eingiessen in Wasser giebt sie einen gelblichweissen flockigen Niederschlag.

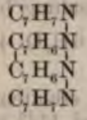
Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die neue, lebhaft rothe Azoverbindung, welche durch Oxydation des festen Toluidins entsteht, nicht das m-Azotoluol ist.

Was nun Moleculargewicht und Constitution der Verbindung betrifft, so ist zunächst ersteres ganz ohne Zweifel grösser, als das des Azotoluols. Ein Vergleich ihrer Derivate mit denen des Azotoluols in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung, unter Festhaltung der vom Standpunkte unserer Theorie für die Azoverbindungen als sichergestellt geltenden Constitution, führt dann zu dem Schlusse, dass das Molekül des Körpers gleich ist zwei Molekülen Paraazotoluol, vermindert um zwei Atome Wasserstoff, dass also der Körper ein *Polydehydroparaazotoluol* ist, dessen Constitution einer der folgenden Formeln entspricht:

I.



II.



Was schliesslich das *o-Toluidin* (ROSENSTIEHL'S Pseudotoluidin) betrifft, so waren sämmtliche Versuche, dasselbe zu oxydiren, resultatlos. Zur Isolirung der Orthoverbindung wählte Vf. eine der von ROSENSTIEHL angegebenen Methoten. Flüssiges Toluidin wurde mit einem geringen Ueberschusse von wässeriger Oxalsäure erwärmt; nach dem Erkalten der Lösung setzt sich das oxalsaure p-Toluidin in Krystallen ab, während das Oxalat der Orthoverbindung in Lösung bleibt. Unterwirft man diese jetzt unter Zusatz von Kalilauge in geringem Ueberschusse der Destillation, so geht das o-Toluidin mit den Wasserdämpfen über; man trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Für seine Versuche verwendete Vf. die zwischen 196 und 200° siedende Fraction.

Durch Oxydation des o-Toluidinsulfates mit Permanganatlösung erhält man zuerst eine schmutziggrüne harzige Substanz, bei weiterem Zusatze des Oxydationsmittels einen *Niederschlag* von Oxyden des Mangans. Derselbe wurde nach dem Waschen und Trocknen mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, ohne dass es gelungen wäre, einen krystallisirenden Körper daraus zu gewinnen. Oxydirt man das Sulfat mit Ferricyan-

kalium und Kalilauge, so bildet sich ein rother Niederschlag, gleich dem bei der Oxydation des p-Toluidins erhaltenen; aber bald scheidet sich das Reactionsproduct als dunkelrothe, auf der Flüssigkeit schwimmende Oelschicht ab; durch Ausziehen mit Aether erhält man daraus kein krystallisirendes Product.

Zum Schlusse erwähnt Vf., dass auch durch Oxydation von Methylanilin, Naphtylamin und Toluylendiamin kein krystallisirender Körper erhalten wurde. (Lieb. Ann. **207**. 102—19. Ende Febr. [März 1879.] Kiew.)

R. H. C. Nevile und **A. Winther,** Ueber die Stellung, welche die Nitrogruppe beim Nitriren der *Dibromtoluole einnimmt.* Die Vff. schliessen aus ihren Versuchen, dass Brom ebenso wie CH_3 die Nitrogruppe veranlasst, zu ihm die Parastellung, oder wenn diese bereits besetzt ist, die Orthostellung einzunehmen; und ferner, dass der vereinigte Einfluss von CH_3 und einem Bromatom dahin geht, die Nitrogruppe in die Metastellung zu dem zweiten Bromatom zu bringen. (Chem. N. **43**. 70. 11. [3.] Febr.; Journ. chem. Soc. **39**. 84—87. London. Chem. Soc.; Ber. chem. Ges. **14**. 417—20.)

R. H. C. Nevile und **A. Winther,** Ueber einige *Derivate des Toluols und der Toluidine.* Die Vff. haben Bromnitrotoluol durch Einwirkung von Aethylnitrit auf Bromnitrotoluidin, Schmelzpunkt 74—75° dargestellt. Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf jenes wurde ein öliges o-Bromparatoluidin erhalten, welches nach dem Erstarren bei 25—26° schmolz; eine salzsaure Lösung desselben gab bei der Behandlung mit Bromwasser Tribromparatoluidin, Schmelzp.: 82,5—83°. Durch Umwandlung von Dibromnitrotoluidin, Schmelzp.: 125—130° in Diazoperbromid und Zersetzung durch Eisessig wurde Tribromnitrotoluol, Schmelzp.: 105,8—106,8°, erhalten. Durch Reduction desselben mittels Essigsäure und Eisen entstand Tribromtoluidin, Schmelzp.: 118—118,6°, und ein Tetrabromparatoluidin endlich wurde durch Einwirkung von Bromwasser auf Dibromparatoluidin in salzsaurer Lösung erhalten. Schliesslich geben die Vff. eine Tabelle, in welcher sie die verschiedenen Brom-, Nitro- und Bromnitroderivate des Toluols und der Toluidine, insoweit dieselben von ihnen selbst und von anderen Chemikern untersucht sind, zusammenstellen. (Chem. N. **43**. 70. 11. [3.] Febr.; Journ. chem. Soc. **39**. 84—87. London. Chem. Soc.)

Peter Claësson, Ueber *Toluoltrisulfonsäure.* $C_7H_5(SO_3H)_3 + 6H_2O$. Sie entsteht durch Einwirkung von 3 Mol. Chlorsulfonsäure auf 1 Mol. α-toluoldisulfonsaures Kali. Dargestellt wurde das K- und Ba-Salz, das Chlorid und das Amid. (Ber. chem. Ges. **14**. 307—9. 28. [11.] Febr. Sund.)

P. Spica, Ueber *Cymolsulfosäuren.* Vf. beschreibt die Säure $C_6H_3(CH_3)^1(SO_3H)^3(C_3H_7)^4$. (Ber. chem. Ges. **14**. 652—55. 28. [1.] März. Padua.)

M. Nencki und **N. Sieber,** Ueber die Verbindungen *der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen.* 1. Mittheilung. Resorcin und Eisessig mit Chlorzink, als wasserentziehendem Mittel, erwärmt, vereinigen sich leicht zu einer neuen Verbindung, die ihren Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach ein *Dioxyacetophenon* ist. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_2 + C_2H_4O_2 = C_6H_3(C_2H_3O)O_2 + H_2O.$$

Es bildet weisse, rhombische Blättchen oder Nadeln die bei 142° schmelzen und sich nicht ohne Zersetzung destilliren lassen. Es ist gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, kann längere Zeit ohne jede Veränderung damit gekocht werden, und wird erst durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt; von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst und durch Wasserzusatz unverändert abgeschieden. Wie aus der empirischen Formel ersichtlich, konnte es entweder als das bis jetzt unbekannte Monoacetylresorcin, oder, falls das Acetyl einen Wasserstoff des Benzolkerns substituirte, als ein Dioxyacetophenon angesehen werden. Wenn schon die Beständigkeit der Verbindung für die Annahme sprach, dass das Acetyl einen Benzolwasserstoff und nicht den hydroxylischen substituirte, so hat die Darstellung einer Acetylverbindung und einer Vergleichung derselben mit dem zuerst von Malin dargestellten Diacetylresorcin, mit dem es sich als isomer erwies, zu Gunsten dieser Annahme entschieden.

Eine alkoholische Lösung des Dioxyacetophenon, mit alkoholischem Natron versetzt, bildet sofort ein in weissen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, das aber an der Luft sich bald stark bräunt, und deshalb ergaben auch die Natriumbestimmungen der mit Alkohol gewaschenen und im Exsiccator getrockneten Substanz keine übereinstimmenden Zahlen. Der Natriumgehalt des Salzes schwankte zwischen den beiden Formeln: $C_6H_3\begin{cases}OH\\COCH_3\\ONa\end{cases}$ und $C_6H_3\begin{cases}ONa\\COCH_3\\ONa\end{cases}$. Auch die Acetylverbindung: $C_6H_3\begin{cases}OH\\COCH_3\\OCOCH_3\end{cases}$, mit alkoholischem Natron übergossen, giebt unter Erwärmen dasselbe Salz, gleichzeitig wird der *erfrischende Geruch des Essigäthers* bemerkbar. Charakteristisch ist die weinrothe

Färbung, welche eine Spur des Dioxyacetophenons in Wasser gelöst mit Eisenchlorid giebt.

Mit Chromsäuremischung oxydirt, giebt das Dioxyacetophenon nicht, wie erwartet wurde, eine Dioxybenzoësäure, sondern man fand ausser geringen Mengen unveränderter Substanz nur noch Essigsäure. Mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wurde ein Mononitroproduct $C_6H_2(NO_2)(OH)_2(C_2H_3O)$ erhalten.

Aehnlich wie mit Essigsäure giebt Resorcin auch mit *Buttersäure* und Chlorzink erwärmt, ein neues Product, das aber flüssig ist. Wird zu einer Lösung von Chlorzink in *Ameisensäure* Resorcin zugesetzt, so löst sich auch dieses zunächst darin auf. Auf dem Wasserbade erwärmt, nimmt die Flüssigkeit eine schön rothe Färbung an, und nach einiger Zeit erstarrt sie zu einer festen Masse. Wasserzusatz scheidet daraus ein rothes amorphes Pulver, das sich in Alkalien mit violetter Farbe löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Andererseits verhält sich Pyrogallol, mit Chlorzink und Eisessig einen Augenblick zum Sieden erhitzt, genau so wie das Resorcin. Das durch Wasserzusatz abgeschiedene Product ist in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich, und wird durch Umkrystallisiren daraus, unter Zusatz von Thierkohle, leicht rein, in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Die Elementaranalyse dieser Substanz, welche bei 168° schmilzt, ergab zwar mit der Formel eines Trioxyacetophenons $C_6H_2(C_2H_3O)(OH)_3$ übereinstimmende Zahlen. Da aber die procentische Zusammensetzung aller möglichen Acetylderivate des Pyrogallols die gleiche, wie die des Pyrogallols selbst ist, so müssen erst weitere Untersuchungen zeigen, ob die erhaltene Substanz das nach der Analogie mit Resorcin erwartete *Trioxyacetophenon* ist. Jedenfalls ist sie von dem bekannten Triacetyläther des Pyrogallols $C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$ verschieden.

Wie man sieht, lassen sich durch abwechselnde Anwendung einbasischer Fettsäuren und Phenole mittels Chlorzink eine ganze Reihe aromatischer Oxyketone bereiten. Die Vff. sind mit der weiteren Bearbeitung der in dieser Reaction entstehenden Substanzen beschäftigt.

Sie haben ferner auch das Verhalten zweibasischer Fettsäuren gegen Resorcin geprüft. Mit Bernsteinsäurehydrat unter Zusatz von Chlorzink oder auch von concentrirter Schwefelsäure erhielten sie krystallinisches *Succinylfluorescein* $C_{16}H_{12}O_5 + 2H_2O$ (Malin gewann durch Einwirkung von Succinylchlorür ein gelbes Harz, welches sich durch höchst intensivee grünen Dichroismus auszeichnete. Und Baeyer, welcher diesen Versuch mit Bernsteinsäureanhydrid wiederholte, fand, dass hierbei in der That eine dem Fluoresceïn ausserordentlich ähnlich sehende Substanz entsteht, so dass er nicht daran zweifelte, dass sie das Succineïn des Resorcins ist). Dasselbe ist jedenfalls mit dem Fluoresceïn der Phtalsäure analog zusammengesetzt und giebt auch mit Brom einen schönen rothen Farbstoff, der die grösste Aehnlichkeit mit dem Baeyer'schen Eosin hat. Die Darstellung dieses Succinyleosins gelingt sehr leicht durch directe Einwirkung von Bromwasser oder Brom auf eine gesättigte Lösung des Fluoresceïns in verdünnter Salzsäure. Es ist eine zweibasische Säure und steht in Färbekraft dem Phtaleosin gleich. (Journ. pr. Chem. **23.** 147—56. Ende Jan. [Dec. 1880.] Bern.)

Arthur Michael, Ueber die *Einwirkung von aromatischen Oxysäuren auf Phenole.* Durch Erhitzen von Salicylsäure und Phenol mit Zinnchlorid etc. im Oelbade auf 115 bis 120° erhielt Vf. eine krystallinische Verbindung von der Zusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$, welche in wässerigen Alkalien löslich ist und daraus durch Kohlensäure wieder gefällt wird. Schmelzp. 143—144° (uncorr.) Mit Essigsäureanhydrid wurde das Acetylderivat $C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$ erhalten. Die Entstehung der Verbindung erfolgt jedenfalls nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. + C_6H_5OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CO-C_6H_4OH\end{matrix}\right. + H_2O,$$

und es muss demnach als ein zweifach hydroxylirtes Benzophenon angesehen werden, wonach man sie zur Unterscheidung von dem p-Dioxybenzophenon, *Salicylphenol* nennen kann. Das Salicylphenol giebt mit nascirendem Wasserstoff ein Dioxybenzohydrol.

Aus Resorcin und Salicylsäure wurde ohne Anwendung wasserentziehender Mittel die Verbindung $C_{13}H_{10}O_4$ erhalten, welche ein dreifach hydroxylirtes Benzophenon ist nach der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}\right. + C_6H_4(OH_2) = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH \qquad\quad OH\\CO-C_6H_3OH\end{matrix}\right. + H_2O$$

entsteht. Schmelzp. 133—134°. Durch Einwirkung von Oxysalicylsäure auf Hydrochinon hat Vf. einen dem Euxanthin sehr ähnlichen Körper erhalten. (Ber. chem. Ges. **14.** 656 bis 658. 28. [2.] März. Buffalo.)

V. Merz und **W. Weith,** Ueber die *Aetherificirung der Phenole.* Durch Erhitzen von Phenol mit der zwei- bis dreifachen Menge Chlorzink auf 350° unter Verschluss entsteht *Diphenyläther* ($C_6H_5 2O$) vom Siedep. 246°, allerdings nur in geringer Menge (5 bis 6 p. c.). Um grössere Mengen zu gewinnen, wurden 2 Thle. Phenol mit 1 Thl. Chloraluminium erhitzt, wobei Salzsäure entwich. Im Destillate fanden sich Benzol und Diphenyläther, letzterer als Hauptproduct, und ausserdem noch eine Verbindung, welche erst bei 290° übergeht und dann rasch zu deutlichen Blättchen erstarrt von der Formel

$$C_{13}H_{10}O = CH_2 <^{C_6H_4}_{C_6H_4}> O,$$

durch Oxydation mit Chromsäure giebt sie ein Aetherketon:

$$CO <^{C_6H_4}_{C_6H_4}> O,$$

welches beim Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure und Phenol übergeht. Was die Mengenverhältnisse der Producte aus Phenol betrifft, so wurden bei verschiedenen Versuchen 10—12 p. c. Diphenyloxyd und 2 p. c. Methylendiphenyloxyd erhalten.

Beträchtlich leichter als die Aetherificirung des Phenols erfolgt diejenige der beiden Naphtole. Das α-Naphtol giebt beim Erhitzen mit Chlorzink α-Dinaphtyläther $(C_{10}H_7)_2O$, und ausserdem *α-Dinaphtylenoxyd*, $<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}> O$.

Wird α-Naphtol für sich in einer Retorte am Rückflusskühler erhitzt, so findet Wasserabscheidung statt unter Bildung von α-Dinaphtylenoxyd. Findet die Erhitzung unter Druck auf 350—400° statt, so entsteht neben letzterem auch Naphtalin:

$$3 C_{10}H_7OH = (C_{10}H_6)_2O + C_{10}H_8 + 2 H_2O.$$

Daneben erfolgen aber zweifellos noch andere Reactionen.

β-Naphtol liefert beim Erhitzen mit Chlorzink den β-Naphtyläther, welcher auch (wie beim α-Naphtol) durch Behandlung mit trocknem Chlorwasserstoffgase entsteht, doch war hier kein β-Dinaphtylenoxyd zu finden. Dagegen entstand letzteres beim Kochen in geräumiger Retorte unter Wasserabscheidung, und bei 30stündigem Erhitzen auf 350—400° im geschlossenen Rohre wurde das β-Naphtol im Unterschiede zum α-Körper nicht erheblich afficirt, sondern gab nur eine sehr geringe Menge *β-Naphtylenoxyd.* Die beiden Dinaphtyl- und Dinaphtylenäther liefern mit Pikrinsäure Verbindungen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 187—202. 14. Febr. [Dec. 1880.] Zürich.)

R. Richter, Einwirkung von *Phosphoroxychlorid auf neutrales und basisches salicylsaures Natron und Kali.* Die vorstehende Untersuchung von Merz und Weith veranlasst Vf., die wichtigsten Resultate einer grösseren Untersuchung über zwei isomere, bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf neutrales und auf basisches salicylsaures Natron und Kali entstehende Ketone von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_2$ mitzutheilen. Das von Merz und Weith durch Oxydation des Methylendiphenyloxydes erhaltene Aetherketon ist mit dem Producte der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf basisch salicylsaures Natron identisch. Gerade diese Verbindung (welche schon von Kolbe u. Lautemann gelegentlich ihrer Arbeit über Salicylsäure beobachtet worden ist [Ann. **115.** 197]) hat der Vf. zum Gegenstande genauer Untersuchung gewählt.

I. *Keton,* $(C_{12}H_8O)CO$, vom Schmelzp. 170°. Dasselbe wird durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf basisch salicylsaures Natron (oder Kali) erzeugt; durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet es lange glänzende Nadeln. Bemerkenswerth ist die Entstehung der gleichen Verbindung (in reichlicher Menge) durch Destillation von phosphorsaurem Phenyl mit neutralem oder basischsaurem Kali oder Natron; daneben bildet sich Phenylbenzoësäure. — Auch aus chlorsalylsaurem Natron wird das Keton durch trockene Destillation erzeugt. Nach seinem chemischen Verhalten ist dasselbe von dem isomeren Keton (siehe weiter unten) ganz verschieden. Rauchende Jodwasserstoffsäure verwandelt ersteres bei 160° vollständig in die von Merz und Weith Methylendiphenyloxyd genannte Verbindung: $C_{13}H_{10}O$, deren Verhalten zu Fünffach-Chlorphosphor die von Merz und Weith für dieselbe angenommene chemische Constitution einigermassen in Frage stellt. Schmelzendes Kali zersetzt das Keton, wie auch Merz und Weith beobachtet haben, in Phenol und Salicylsäure. — Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) verwandelt dasselbe wesentlich in eine gut krystallisirende, bei 199° schmelzende Verbindung: $C_{26}H_{18}O_3$, welche also aus 2 Mol. des Ketons durch Zutreten von 2 Atom Wasserstoff und Eliminiren eines Atoms Sauerstoff hervorgegangen ist. — Brom, Salpetersäure, sowie Schwefelsäure erzeugen Substitutionsderivate des Ketons.

II. *Isomeres Keton,* $(C_{12}H_8O)CO$, vom Schmelzp. 91°. Diese, in Alkalien lösliche Verbindung *entsteht durch Einwirkung* von Phosphoroxychlorid auf neutrales salicylsaures

Natron, sowie auf Salicylsäureäther. — Worauf die Isomerie derselben mit jenem Keton beruht, ist noch nicht genügend festgestellt. Gegen Kalihydrat, sowie Jodwasserstoff verhält sich diese Verbindung weit beständiger, als jene. Aetzkalk dagegen, welcher auf das bei 170° schmelzende Keton kaum reagirt, zersetzt die bei 91° schmelzende Verbindung in Diphenylenoxyd und Diphenylketon. Natriumamalgam scheint dieselbe nicht zu verändern. — Brom und concentrirte Schwefelsäure erzeugen daraus Substitutionsproducte. — Rothe rauchende Salpetersäure wirkt nitrirend unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure. Die Versuche mit neutralem salicylsaurem Kali und Phosphoroxychlorid, sowie solche mit den Salzen der Paraoxybenzoësäure, resp. der Oxybenzoësäure, sind noch nicht abgeschlossen. (Journ. pr. Chem. **23.** 349—51. Mitte März.)

Th. Zincke, Ueber die Einwirkung von *Aminen auf Chinone.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 92—98. 24. [12.] Jan. Marburg.)

G. Magatti, Ueber ein Derivat des *Hydrochinons.* Habermann zeigt (**78**), dass aus dem Dimethylhydrochinon ein Mononitrodimethylhydrochinon entsteht. Letzteres hat Vf. in die Amidoverbindung übergeführt, welche bei 74—75° schmilzt und bei 270° unter theilweiser Zersetzung siedet. Hieraus wurde eine Diazoverbindung erhalten, welche in hohem Grade den charakteristischen Geruch des Dimethylpyrogallussäureäthers (Hofmann) besitzt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 70—71. 24. Jan. [27. Dec. 1880] Rom.)

A. W. Hofmann und **W. v. Miller,** Ueber *Kresolderivate.* Versuche, den blauen Farbstoff, welchen Hofmann vor einigen Jahren (**78.** 692) durch Einwirkung von Ammoniak auf Eupittonsäure gewonnen hat, auch durch Oxydation einer Mischung der dimethoxylirten Derivate des Anilins und Toluidins zu gewinnen, haben zu einigen Resultaten geführt, über welche die Vff. eine vorläufige Mittheilung geben.

Die ersten Resultate betreffen die Erfahrungen über die *Nitrirung der Kresole.* 2 Thle. käufliches Kresol (aus rohem Toluidin, welches der Hauptmenge nach aus o-Toluidin besteht, gewonnen) wurden in 3 Thln. Salpetersäure (1,4), welche in der doppelten Menge Eisessig gelöst war, vorsichtig eingetropft. Auf diese Weise verlief die Nitrirung in der gewünschten Weise. Die Dinitroverbindung konnte leicht von den übrigen Nitroverbindungen getrennt und rein erhalten werden, denn sie ging beim Destilliren mit den Wasserdämpfen zuletzt über. Sie ist identisch mit dem Dinitrokresol, welches von Beilstein und Kreusler (1866) durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol, von Armstrong und Field (1874) durch Behandlung von nitrirtem α-kresolsulfosaurem Salze mit Salpetersäure und von rohem Kresol mit verdünnter Salpetersäure, von Martius und Wichelhaus (1869) durch Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Toluidin, von Wichelhaus (1875) aus dem sogen. Goldgelb, von Wagner (1874) beim Erhitzen von Dinitrotoluidin mit schwacher Natronlauge, von Pechmann (1875) aus Parakresolmetasulfosäure mittels Salpetersäure, von Piccard (1875) aus sogen. Saffransurrogat erhalten worden ist.

Mononitrokresol vom Schmelzp. 69,5° fand sich unter den ersten Producten der Destillation. Es konnte nicht direct in den *Amidokresolmethyläther* übergeführt werden, dessen Darstellung zwar durch Digestion von Kresol mit überschüssigem Jodmethyl, Aetzkali und Methylalkohol in geschlossenem Rohre auf 130° gelang, doch nur schwierig. Ein befriedigendes Ergebniss wurde durch Erhitzen der Kaliumverbindung des Nitrokresols mit dem doppelten Gewichte von Jodmethyl ohne Zusatz von Methylalkohol auf 115—120° in geschlossenem Rohre erhalten. Siedep. des Aethers ist 223°, Formel $C_6H_3CH_3NH_2OCH_3$. Directe Versuche erwiesen, dass der Aether von dem o-Kresol abstammt; ferner wurde, um die Stellung der Nitrogruppe zu erforschen, das durch Reduction aus dem Nitrokresol gewonnene Amidokresol mit ameisensaurem Natrium destillirt, um die Bildung der Methenylverbindungen zu erzielen, welche, wie bekannt, nur dann erfolgt, wenn die Hydroxyl- und die Amidogruppe zu einander in der Orthostellung sich befinden. Da der Versuch ein positives Resultat ergab, nach der Gleichung:

$$C_6H_3CH_3NH_2OH + CH_2O_2 = C_6H_3CH_3\left\langle{N \atop O}\right\rangle CH + 2\,H_2O,$$

so muss dem Nitrokresol (69,5°) die Structur $(CH_3)^1(OH)^2(NO_2)^3$ zukommen.

Flüssiges Nitrokresol. Dasselbe siedet bei 226—230°; auch aus dieser wurde der Amidomethyläther dargestellt. Es ergab sich, dass es sich ebenfalls von dem o-Kresol ableitet, doch konnte über die Stellung der Nitrogruppe nichts bestimmtes nachgewiesen werden. Man erhielt nämlich eine Methenylverbindung vom Schmelzp. 45—46°, welche, da die aus dem o-Nitrokresol gewonnene Methenylverbindung bei 38—39° schmilzt, als eine neue anzusehen war. Dieselbe musste sich, da m-Kresol in dem Ausgangsproduct nicht wohl angenommen werden konnte, von einem orthonitrirten p-Kresol ableiten. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurde Nitrokresol vom Schmelzp. 33° durch Nitriren von p-Kresol dargestellt, und in der angegebenen Weise in die Methenylverbindung überge-

führt. Diese erwies sich identisch mit der aus flüssigem Nitrokresol in geringer Menge gewonnenen, wonach anzunehmen ist, dass letzteres etwas von dem bei 33° schmelzenden orthonitrirten p-Kresol beigemischt enthielt. Bei der Nitrirung von p-Kresol tritt also die Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe in die Orthostellung.

Bei der Nitrirung von käuflichem Kresol mit Salpetersäure bilden sich also neben einem Dinitrokresol von unermittelter Constitution, drei Mononitrokresole, in denen die Methyl-, Hydroxyl- und Nitrogruppe die Stellung 1, 2, 3, resp. 1, 2, 5 (?) und 1, 4, 3 haben. Ausser diesen Verbindungen konnte noch Essigsäure und Propionsäure nachgewiesen werden, deren Bildung jedenfalls auf eine Sprengung des Benzolkerns zurückzuführen ist. (Ber. Chem. Ges. **14**. 567—74. 28. [14.] März. Berlin.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Asbestfabrikate, von Knops. Ueber diesen Gegenstand hat Vf. in dem Verein „Berggeist“ zu Siegen einen Vortrag gehalten, der sich namentlich auf Fabrikate bezieht, welche aus der in Canada gewonnenen Asbestart hergestellt werden; diese ist unter dem Namen „Bostonit“ oder „Canadafaser bekannt und wird von der Boston Asbestos Packing Comp. in Boston, Verein. Staaten, verarbeitet. Der Bostonit kommt in Stücken vor, welche das Aussehen harter Steine mit anhaftenden Fasern besitzen, aber aus eng und fest nebeneinanderliegenden, höchst feinen Fasern bestehen. Die Fasern können auf mechanischem Wege abgetrennt werden und liefern nach weiterer Reinigung ein Product, das nicht nur zu Platten verfilzt, sondern auch ohne jeden Zusatz vollständig versponnen werden kann. Die Asbestfabrikate, die für Dichtungszwecke vorzugsweise in Anwendung kommen, sind: 1. Asbestplatten in verschiedenen Stärken, zur Herstellung von Ringen und sonstigen Figuren, und 2. Asbestfäden, woraus Seile geflochten und Tücher gewebt werden. Die Bostoner Fabrik liefert die Fäden, resp. die Schnüre und Seile, aus reiner Asbestfaser gesponnen und geflochten, während andere Fabriken meist Fäden und Seile mit Baumwolle vermischen oder Asbestfaser oder Pulver mit einer Baumwollumhüllung umgeben, in letzter Zeit auch Asbestfaser ohne Umhüllung zusammenkleben und drehen. So werden auch die Asbestplatten theils aus reiner Asbestfaser, die zerzaust und mit Spuren von Baumwollfaser oder einem andern Bindemittel versetzt ist, und theils aus einer Mischung von Asbestfaser, Pulver oder Baumwolle u. s. w. hergestellt. Dass Fabrikate aus möglichst reiner Asbestfaser die besten sind, unterliegt keinem Zweifel, denn je reiner das Fabrikat ist, desto widerstandsfähiger wird es sein. Doch hängt die Güte des Fabrikates nicht allein vom Asbestgehalte ab, sondern sie wird wesentlich bedingt durch die Qualität des verarbeiteten Roh-Asbestes selbst. Als besten Asbest bezeichnet nun aber Knops den Bostonit. Bevor dieser bekannt war, fand fast nur der italienische, meist wohl auf Corsika gewonnene Asbest Verwendung für technische Zwecke. Der schöne, silberweise und langfaserige Asbest kommt jedoch in Italien nicht so mächtig und so häufig auf, dass er ausschliesslich zur Fabrication benutzt werden könnte. Es wird vielmehr der mehr feste, aber weniger biegsame und auch unreinere graue Asbest dazu benutzt, der allerdings weniger Glühverlust, aber viel Thongehalt zeigt, welcher letztere dem italienischen Asbest denn auch einen Grad von Brüchigkeit giebt. Der italienische Asbest hat auch infolge des Thongehaltes ein höheres specifisches Gewicht, als der Bostonit, sodass, da der Preis sich nach dem Gewichte richtet, Platten von gleicher Grösse bei gleichem Grundpreis sich wesentlich theurer stellen würden als aus letzteren. Die aus Bostonit hergestellten Fabrikate sind leicht, weich und weiss, die Platten sind biegsam, fettig und geschmeidig. Die Platten und die daraus geschnittenen Ringe und Figuren werden zur Abdichtung von Flächen, Flantschen, Mannlöchern u. s. w., die Fäden und Seile dagegen zu Stopfbüchsenpackungen, Mannlochdichtungen u. s. w. benutzt; Asbesttücher werden zum Filtriren von Flüssigkeiten fabricirt, da sie genügende Widerstandsfähigkeit gegen Säuren besitzen.

Die Bostonitfabrikate werden von Breymann und Hübener in Hamburg geliefert, und zwar Asbestplatten von 1,1 m Länge und 1 m Breite, in Stärken von $^1/_{32}$, $^1/_{16}$, $^1/_8$, $^1/_4$“ engl. zum Preise von 6 Mk. pro Kilogramm; Asbestpapier in Papierstärken in Rollen zu 6 bis 7,5 Mk. pro Kilogramm; Asbestfaden in Gebinden von 1 kg zu 12 Mk. pro Kilogramm; runde geflochtene Asbestseile von 10, 12, 15, 20 und 25 mm Durchmesser zu 13 Mk. pro Kilogramm; Asbestfiltertücher, Halbmondform, zu 9 Mk. pro Stück etc. (D. Ind.-Ztg. 1881. 58.)

Ueberziehen von Eisen mit Metallen, von J. B. Jones, H. W. Shepard in Brooklyn und R. Seamann in New-York. (D. P.). Das Wesentliche des Verfahrens besteht darin, von der Oberfläche der Eisengegenstände vor dem Eintauchen derselben in das Metallbad, die schädlichen Eisensalze zu zerstören und jede Oxydation vor dem Eintauchen zu verhindern,

sodass die Anwendung von Salzsäure und das Trocknen im Ofen unnöthig wird. Die Eisenbleche oder sonstige Eisenwaaren werden zuerst von dem Hammerschlag und Schmutz in einem Bade von verdünnter Säure gereinigt und dann in Wasser gewaschen. Hierauf werden sie in eine Flüssigkeit gebracht, die aus einer wässrigen Lüsung von 1 oder 2 p. c. eines organischen oder metallischen Chlorids besteht, dessen Basen sich zum Eisen positiv verhalten sollen, z. B. Methyl- oder Aethylaminchlorid, Chlorzink oder Chlorammonium. Die Bleche verbleiben etwa 10 bis 15 Minuten in dieser ca. 49° C. warmen Lösung, in welche auf 500 l ca. 2 bis $2^1/_2$ kg Oxyd des für das Metallbad bestimmten Metalls oder der zur Legirung bestimmten Metalle eingerührt sind. Diese Lösung soll die Eisensalze zersetzen und die in den Poren des Eisens nach dem sauren Bade enthaltene freie Säure neutralisiren. Sobald die Bleche aus dieser Lösung genommen sind, werden sie ungetrocknet in eine zweite Lösung gebracht, die zu gleichen Theilen aus Wasser und aus Chlorverbindungen organischer oder metallischer Basen zusammengesetzt ist, deren Salze bei der Temperatur des Metallbades schmelzbar sind. Wenn die Bleche aus dieser Lösuug kommen, werden sie ungetrocknet in gewöhnlicher Weise in das Bad aus Zink oder einer Zinklegirung getaucht, bis der gewünschte Uerberzug erreicht ist. Die Legirung kann aus Zink, Zinn, Blei und Nickel bestehen. Diese Legirung wollen die Patentinhaber in der Weise herstellen, dass sie in einem Tiegel 84 bis 168 g Nickel schmelzen, $1^1/_2$ bis 3 kg geschmolzenes Blei zugiessen und die gut vermischte Masse in einen ca. 48 kg geschmolzenes Blei enthaltenden Tiegel giessen, in den dann ca. 25 bis 38 kg Zink und nach gehöriger Mischung ca. 15 kg Zinn gebracht werden. Das Zink und Zinn wird in Barren am Grunde des geschmolzenen Metalls eingeführt, indem man die Stücken durch einen Cylinder wirft, der, vom Grunde ausgehend, nahe am Boden des Tiegels mündet. Die Legirung soll grössere Flüssigkeit als Zink allein besitzen, sodass ein wirksamer Ueberzug mit einer geringern Metallmenge als beim Zink erreicht werden kann. (D. Ind.-Ztg. 1881. 79.)

Patente: J. Townsend, Stassfurt. *Gewinnung von kohlensauren Alkalien, Chlor und Salzsäure.* Erhitzen von Magnesiumsulfat und Chlorkalium, oder Chlornatrium mit Kieselsäure, oder Thon in einem Muffelofen auf 500—700° unter Luftzutritt und weitere Verarbeitung des Rückstandes. (D. P. 10641 v. 18. Oct. 1879.) — G. C. Trewby und H. W. Fenner, Beckton. *Destillation von Kohlentheer.* (E. P. 3613 v. 9. Sept. 1879.) — Ch. de Vauréal, Paris. *Darstellung von Gold und Silber aus schwefel-, antimon- und arsenhaltigen Erzen.* Erhitzen der Erze im Wasserstoffstrome zur Sublimation von Arsen, Rösten der Rückstände, Ausziehen von Kupferoxyd und Kupfersulfat durch Schwefelsäure, dann von Antimon aus dem Rückstande durch Salzsäure, endlich von Silber und Gold aus dem Residuum. (D. P. 10716 v. 25. Nov. 1879.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 22. **Chemisches Central-Blatt.** 1. Juni 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Lothar Meyer und **Otto Schumann,** Ueber *Transpiration von Dämpfen.* In der früher (**78.** 257) beschriebenen Weise haben die Vff. die Transpiration der Dämpfe der einbasischen Säuren der Ameisensäurereihe und des ihnen isomeren Aethers untersucht, im Ganzen 34 Stoffe. Es geht daraus hervor, dass die aus der Reibung der Dämpfe hergeleiteten Volumina ihrer Moleküle unter einander in nahezu demselben Grössenverhältnisse stehen, wie ihre Molekularvolumina im tropfbaren Zustande (Kopp). Dagegen ergab eine Vergleichung mit den für Gase aus Graham's Beobachtungen früher berechneten Zahlen für sämmtliche Ester viel zu kleine Werthe. (Ber. Chem. Ges. **14.** 593—97. 28. [7.] März. Tübingen.)

Ad. Claus, Zur Frage nach den *Affinitätsgrössen des Kohlenstoffes.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 432—35. 14. März. [28. Febr.] Freiburg i. B.)

W. Lossen, Ueber die sogen. *Verschiedenheit der Valenzen eines mehrwerthigen Atomes.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 760—65. 11. April. [25. März.] Königsberg.)

H. Klinger, *Zur Frage nach den Affinitätsgrössen des Kohlenstoffes.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 783—85. 11. April. [31. März.])

O. Schumann, Ueber die *Dampfspannung homologer Ester.* (Wied. Ann. **12.** 40 bis 65. Mitte Jan.)

Charles Soret, Einfluss der *Temperatur auf die Vertheilung der Salze* in ihren *Lösungen.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 293—97. März; C.-Bl. 1880. 657.)

F. Wald, Studie über *Energie producirende Processe.* (Monatsh. **2.** 171—91. [17.*] Febr. Prag.)

W. Luginin, Ueber die *Verbrennungswärme einiger Substanzen der Fettreihe.* Die Verbrennungswärme der *Capronsäure* (polymer mit dem Allylalkohol und dem Aceton) nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_2 \text{ flüssig} + 16\,O \text{ Gas} = 6\,CO_2 \text{ Gas} + 6\,H_2O \text{ flüssig},$$

berechnet, wurde für 1 g Substanz im Mittel = 7156,97 cal gefunden, eine Zahl, welche um 2 p. c. höher ist, als die aus der Tabelle von Favre und Silbermann, nämlich für ein Molekül der Säure 830 209 cal. Dieser Werth ist um 57 091 cal geringer, als die Verbrennungswärme von 2 Mol. Allylalkohol, woraus folgt, dass bei der Bildung des Säuremoleküls mehr Wärme entwickelt wird. Die Verbrennung von 2 Mol. Aceton giebt 847 148 cal, welcher Werth dem obigen beträchtlich näher steht.

Für den *Caprylalkohol* (179,5°) wurde nach der Gleichung:

$$C_8H_{18}O \text{ flüssig} + 24\,O \text{ Gas} = 8\,CO_2 \text{ Gas} + 9\,H_2O \text{ flüssig}$$

für 1 g im Mittel 9708,53 cal gefunden (Favre und Silbermann 9680 cal), also für ein Molekül 1 262 105 cal.

Die Differenzen zwischen beiden Alkoholreihen sind folgende:

Zwischen C_3H_8O . . .	480 313 cal	Differenz	37 663 cal.
und C_3H_6O . . .	442 650 „		
Zwischen $C_4H_{10}O$	636 706 cal	Differenz	36 578 cal.
und C_4H_8O . . .	600 128 „		
Zwischen $C_5H_{12}O$ . . .	793 923 cal	Differenz	40 709 cal.
und $C_5H_{10}O$ . . .	753 214 „		
Zwischen $C_6H_{18}O$ . . .	1 262 105 cal	Differenz	32 065 cal.
und $C_6H_{16}O$ . . .	1 230 040 „		

Diese Differenzen stehen einander sehr nahe, und man kann daraus schliessen, dass die Differenz der Verbrennungswärmen der Alkohole der gesättigten Fettreihe und der Allylreihe, deren Formeln sich um 2 H unterscheiden, nahezu 36 800 cal ist, d. h. etwa halb so gross, als die Verbrennungswärme von 2 H.

Die *Verbrennungswärme des Trimethylcarbinols*, $(CH_3)_3COH$, isomer mit dem Isobutylalkohol nach der Gleichung:

$$C_4H_{10}O \text{ fest} + 12\,O \text{ Gas} = 4\,CO_2 \text{ Gas} + 5\,H_2O \text{ flüssig}$$

berechnet, wurde im Mittel für 1 g = 8551,6 cal, also für 1 Mol. = 632 818 cal gefunden, also nahezu gleich der des Isobutylalkohols (636 706) und des Butylalkohols (633 440).

Es ist zu bemerken, dass in den untersuchten Fällen nach der gegenwärtig herrschenden Ansicht die Atome im Moleküle durch die gleiche Anzahl und die gleiche Art von Affinitäten verbunden sind, und dass demnach die Isomerie das Resultat einer verschiedenen Gruppirung der Atome ist, während sich in den Beziehungen der Affinitäten nichts ändert. Man kann in dieser Thatsache auch die Ursache von der Gleichheit der Verbrennungs- und Bildungswärmen dieser Isomeren erblicken. Anders wird es in den Fällen sein, wo die Isomeren auf verschiedene chemische Functionen zurückzuführen sind.

Das *Pinakon*, ein tertiärer Glykol, gab beim Verbrennen nach der Gleichung:

$$C_6H_{14}O_2 \text{ fest} + 17\,O \text{ Gas} = 6\,CO_2 \text{ Gas} + 7\,H_2O \text{ flüssig}$$

für ein Gramm im Mittel 7607,6 cal, also für 1 Mol. 897 697 cal. Aus der Differenz der Verbrennungswärmen des Aethylenglykols (283 293 cal) und des Isopropylenglykols (436 240 cal) berechnet sich in der homologen Reihe der Glykole eine Differenz von 152 947 cal für CH_2. Wird die Verbrennungswärme des Pinakons hiernach berechnet, so ergiebt sich 895 081 cal, welche Zahl dem gefundenen Werthe ziemlich nahe steht. (C. r. **92.** 525—27. [7.*] März.)

Berthelot und **Ogier,** Untersuchungen über die *Ameisenäther.* Die zusammengesetzten Aether, welche durch Einwirkung organischer Säuren auf Alkohole entstehen, bilden sich im Allgemeinen unter Wärmeabsorption, was Berthelot (**65.** 438) gezeigt hat, indem er die Verbrennungswärme der Aether mit der Summe der Verbrennungswärmen ihrer Generatoren verglich. Die Ameisenäther allein scheinen hiervon eine Ausnahme zu machen. Der Ueberschuss der Verbrennungswärme der meisten Aether, berechnet nach den Bestimmungen von Favre und Silbermann, variirte zwischen 5 und 23 cal (Essigäther) und bis 40 cal (Valeriansäureäther), was etwa 4 p. c. der Verbrennungswärme selbst beträgt. Doch ist diese Differenz immer noch geringer, als die Fehlerquellen bei der Bestimmung der Verbrennungswärme selbst. In der That ist der wahre Werth der bei der Bildung des Essigäthers absorbirten Wärmemenge gleich —2 cal (wie weiter unten gezeigt werden wird), an Stelle von —23 cal, wie er sich aus den Verbrennungswärmen berechnet; es wird sich ferner zeigen, dass die Bildung der Ameisenäther keine Ausnahme von der Regel ist, sondern ebenfalls unter Wärmeabsorption erfolgt.

Es erscheint nicht ohne Interesse, sich über die Grösse der Fehler klar zu werden, welche bei Versuchen dieser Art selbst von den geschicktesten Experimentatoren begangen worden sind. Beim Essigäther beträgt der Fehler (21 cal), wenn man ihn gleichmässig zwischen dem Essigäther (Verbrennungswärme 554) und den beiden Composanten (531) vertheilt: 2 p. c. dieser Zahl; bezieht man ihn auf den Essigäther allein, so beträgt er das Doppelte. Die Verbrennungswärme des Alkohols ist nach Dulong +317,8, nach Favre und Silbermann +330,5, nach Andrews +315,0, Zahlen, welche von einander um 5 p. c. abweichen.

Diese Fehler sind immer auf eine unvollkommene Verbrennung und auf die Mangelhaftigkeit der infolge dessen anzubringenden Correction, auf die Langsamkeit der Verbrennungen selbst und endlich auf die unvermeidliche Unreinigkeit dieser organischen Verbindungen zurückzuführen. Luginin hat in der neueren Zeit ähnliche Fehler begangen. Die neuesten Messungen von Thomsen sind mit nicht minder beträchtlichen

Fehlern behaftet, wie dieser selber erkannt hat, indem er z. B. die von ihm früher gegebene Zahl für die Verbrennungswärme des Kohlenoxydes (+66,8) auf +68,3 erhöhte, eine Differenz, die 2,5 p. c. der ersten Bestimmung beträgt.

Hiernach ergeben sich aus den Verbrennungswärmen nur dann Resultate von genügender Wahrscheinlichkeit, wenn jene entweder selbst unbedeutend, oder die bei den Reactionen entwickelte Wärmemenge sehr bedeutend ist. Die absoluten Fehler wachsen, wenn sie auf die Atomgewichte bezogen werden, überdies proportional mit letzteren. Ein Irrthum von 1 p. c. z. B. entspricht 3 cal beim Aethylalkohol, 7 cal beim Amylen, 14 cal beim Rohrzucker, 24 cal bei der Stearinsäure etc.; unter diesen Bedingungen ist die Berechnung von Constanten bei den Reactionen illusorisch.

In Anbetracht dieser Unsicherheiten hat BERTHELOT Reactionen auf nassem Wege benutzt, um die Wärmetönung bei den Umwandlungen organischer Körper und besonders bei der Aetherification zu bestimmen. Im letzteren Falle wurden die Aether entweder aus den Säurechloriden gebildet oder durch Alkalien zersetzt. Ueber diese Versuche ist bereits früher berichtet. Es wurden beispielsweise folgende Zahlen erhalten. Für den

Essigäther: $C_4H_4(C_4H_4O_4) = C_4H_6O_2 + C_4H_4O_4 - H_2O_2$.

Alle Körper gasförmig . . . —5,5
Alle Körper flüssig . . . —2,0
Alle Körper in Wasser gelöst . —1,8.

Oxatäther: $(C_4H_4)_2C_4H_2O_8 = 2C_4H_6O_2 + C_4H_2O_8 - 2H_2O_2$.

Alle Körper flüssig . . . . —1,9 × 2
Alle Körper in Wasser gelöst . . —1,75 × 2.

Alle diese Zahlen sind negativ, zeigen aber erhebliche Unterschiede.

Diese Methoden gestatten für die Ameisenäther keine Anwendung, weil das Formylchlorid nicht existirt. Glücklicher Weise ist das Aequivalent dieser Aether geringer, als das der Essigäther, wodurch der bei der Verbrennung begangene Fehler reducirt wird. Die grosse Flüchtigkeit gestattet übrigens, die Verbrennungswärme durch Detonation zu bestimmen, d. h. durch eine Methode, deren Genauigkeit bedeutend höher ist, als die der gewöhnlichen Verbrennung, weil die Umwandlung in Wasser und Kohlensäure nicht allmälig und unvollkommen, sondern momentan und total ist. Die Versuche wurden mit dem *Ameisensäure-Methyläther* und dem *Ameisensäure-Aethyläther* angestellt. Beide waren zuvor sorgfältig gereinigt und wurden, in kleine Gläser eingeschlossen, in die calorimetrische Bombe gebracht. Diese wurde mit Sauerstoff gefüllt, dann das Glas zerbrochen, damit der Aether verdampfte und die Detonation in der früher beschriebenen Weise bewirkt. Man erhält auf diese Weise die Verbrennungswärme für constantes Volumen und kann daraus leicht die für constanten Druck ableiten. Die Bildungswärme des Aethers aus seinen Elementen berechnet sich dann durch die Vergleichung seiner Verbrennungswärme mit der seiner Elemente; sie bezieht sich auf den gasförmigen Zustand. Um zu dem flüssigen überzugehen, wurde die Verdampfungswärme der Aether und die der Ameisensäure gemessen, welche bis jetzt noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt war. Was den gelösten Zustand betrifft, so berechnet er sich aus den Lösungswärmen. Folgendes sind die Resultate:

Ameisensäure-Methyläther, $C_2H_2(C_2H_2O_4)$. — 1. *Verbrennungswärme* (durch Detonation): Körper gasförmig. Drei Versuche wurden ausgeführt und das Mittel aus dem Gewichte des Aethers selbst und dem Gewichte der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure genommen. Man erhielt für $C_2H_2(C_2H_2O_4)$ = 60 g: +237,8; +235,2; +241,7; im Mittel +238,2 für constantes Volumen; oder +238,7 für constanten Druck.

2. *Verdampfungswärme.* — Dieselbe wurde als Mittel mehrerer Versuche für 60 g = +6,91 cal gefunden. Hieraus berechnet sich die Verbrennungswärme des flüssigen Ameisensäure-Methyläthers gleich +231,8. FAVRE u. SILBERMANN haben dieselbe gleich +250 gefunden. Die Differenz, welche gegen 8 p. c. beträgt, kann, wie Vf. glaubt, nur auf die Unreinigkeit des angewandten Präparates bezogen werden.

3. *Specifische Wärme* (flüssig). Diese beträgt zwischen 29 und 13° für die Gewichtseinheit gleich 0,516 oder für das Molekulargewicht gleich 31,0. Diese Zahl weicht kaum von der Molekularwärme der Essigsäure ab (30,5 zwischen 45 und 24°; 31,3 zwischen 96 und 26° nach BERTHELOT). Hierdurch wird der bekannte Satz bestätigt, dass isomere Körper nahezu die gleiche spec. Wärme haben, welches auch ihre Dichte und ihre chemische Function sei, eine Relation, die übrigens auch für die polymeren Körper gilt, wenn man *gleiche Gewichte* davon anwendet. Hieraus bestätigt sich von Neuem, dass die spec.

Wärme nicht angewendet werden darf, um die Molekulargewichte der flüssigen und festen Körper zu bestimmen.

4. *Lösungswärme.* 1 Thl. Ameisensäure-Methyläther wurde in 33 Thln. Wasser bei 15° gelöst, wobei man als Mittel zweier Versuche für 60 g Aether +1,13 cal erhielt.

5. *Bildungswärme.* Aus der obigen Zahl +231,8 berechnet sich die Bildungswärme des Ameisensäure-Methyläthers aus seinen Elementen $C_4 + H_4 + O_4 = C_2H_2(C_2H_2O_4)$ für den flüssigen Zustand = +94,2; für den gasförmigen Zustand = +87,3, und für den gelösten Zustand = +95,3.

Vergleichen wir diese Zahlen mit der Bildungswärme der Essigsäure, welche nach des Vf's. Messungen für den flüssigen Zustand +126,6, und für den gasförmigen Zustand +119,4 beträgt, so sieht man, dass die Umwandlung des Ameisensäure-Methyläthers, eines Körpers, welcher leicht in seine weniger kohlenstoffreichen Componenten zerlegt werden kann, in die mit ihm isomere Essigsäure, einen beständigeren, dichteren und weniger flüchtigeren Körper: +32,4 (für den flüssigen Zustand), resp. +32,1 (für den gasförmigen Zustand) entwickeln würde. Eine derartige Umwandlung also, bei welcher der Verbindungszustand der Elemente intimer wird, würde von einer beträchtlichen Wärmeentwickelung begleitet sein.

Um die Wärmetönung bei der Bildung des Ameisensäure-Methyläthers aus Säure und Alkohol zu berechnen, muss man die Bildungswärme der letzteren kennen. Nach den Angaben von Favre und Silbermann über die Verbrennungswärme des Methylalkohols und nach den von Regnault gegebenen Daten für die Verdampfungswärme hat man:

$$C_2 + H_4 + O_2 = C_2H_4O_2 \text{ Gas: } +53{,}6 \text{ cal; flüssig: } +62 \text{ cal.}$$

Für die Ameisensäure hat der Vf. früher gefunden:

$$C_2 + H_2 + O_4 = C_2H_2O_4 \text{ flüssig, entwickelt } \ldots\ldots +93{,}0 \text{ cal.}$$

Um auf den gasförmigen Zustand überzugehen, braucht man die Verdampfungswärme, welche sich im Mittel aus zwei übereinstimmenden Versuchen für 46 g = 4,77 ergiebt. Die spec. Wärme zwischen 85 und 150° wurde gleich 0,552 gefunden, wonach die Molekularwärme gleich +25,4 ist. (Kopp hat die Zahl 0,536 zwischen 45 und 24° gefunden.) Mittels der Verdampfungswärme berechnet sich die Bildungswärme der flüssigen Ameisensäure aus den Elementen:

$$C_2 + H_2 + O_4 = C_2H_2O_4 \text{ Gas, entwickelt: } +88{,}2\,*.$$

Auf Grund aller dieser Zahlen erhält man für die Bildung des Ameisensäure-Methyläthers aus Säure und Alkohol nach der Gleichung:

$$C_2H_2O_4 + C_2H_4O_2 = C_2H_2(C_2H_2O_4) + H_2O_2.$$

Alle Körper gasförmig . . .	—4,5
Alle Körper flüssig . . .	—8,2
Alle Körper gelöst . . .	—7,4.

Diese Werthe sind hinreichend gross, um annehmen zu können, dass das Zeichen der Reaction wirklich negativ ist.

Ameisensäure-Aethyläther, $C_4H_4(C_2H_2O_4)$. — 1. *Verbrennungswärme* des gasförmigen Körpers (durch Detonation) bezogen auf 74 g. Man erhielt für constantes Volum im Mittel von 5 Versuchen (387,5; 393,5; 381,4; 394,0; 379,0): +387,1, oder für constanten Druck: +388,0.

2. *Verdampfungswärme.* Drei Bestimmungen ergaben: 7,20; 7,68; 7,40; im Mittel =7,43. Hiernach berechnet sich die Verbrennungswärme des flüssigen Aethers gleich +380,6 (Favre und Silbermann fanden +391). Die Differenz zwischen den Verbren-

* Hieraus berechnet sich:

$$C_2H_2O_4 \text{ flüssig} = C_2O_2 + H_2O_2 \text{ flüssig, entwickelt } \ldots +1{,}7$$
$$C_2H_2O_4 \text{ Gas} = C_2O_2 + H_2O_2 \text{ Gas, absorbirt } \ldots -3{,}1.$$

Die Zersetzung der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser ist also für den flüssigen Zustand exothermisch, wie bereits früher gezeigt wurde, während sie für den gasförmigen Zustand endothermisch ist. Dagegen ergiebt sich für die Umwandlung der gasförmigen Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff:

$$C_2H_2O_4 \text{ Gas} = C_2O_4 + H_2, \text{ entwickelt } \ldots\ldots +5{,}8 \text{ cal,}$$

was gleichfalls mit den Ergebnissen der Versuche in Einklang steht.

nungswärmen des flüssigen Methyl- und Aethyläthers beträgt also: +148,8; die zwischen Methyl- und Aethylalkohol ist = +156,5, und zwischen Ameisen- und Essigsäure = +130.

3. *Specifische Wärme.* Man fand zwischen 49 und 14°: 0,510; zwischen 53 und 14°: 0,511 (Kopp fand zwischen 39 und 20°: 0,513). Die Molekularwärme beträgt hiernach 37,7.

4. *Lösungswärme.* Diese ergab sich für 74 g bei 10° durch Auflösen von 1 Thl. Aether in 40 Thln. Wasser = +2,1.

5. *Bildungswärme.* $C_6 + H_6 + O_4 = C_4H_4(C_2H_2O_4)$ flüssig, entwickelt: +108,4; gasförmig: +101,0; gelöst: +110,5.

Nimmt man für den Alkohol die Werthe:

$$C_4 + H_6 + O_2 = C_4H_6O_2 \text{ Gas: } +60,7;\ \text{flüssig: } +70,5;\ \text{gelöst: } +73,0,$$

so hat man:

$$C_4H_6O_2 + C_2H_2O_4 = C_4H_4(C_2H_2O_4) + H_2O_2.$$

Alle Körper gasförmig: —11,1; flüssig: —13,9; gelöst: —13,5.

Hiernach sind also alle Werthe negativ und beträchtlich grösser als die Fehlerquellen. Man ist also wohl berechtigt zu sagen, dass die Ameisenäther ebenso wie die Essig- und Oxaläther unter Wärmeabsorption aus den Alkoholen und Säuren entstehen. (C. r. **92.** 669—75. [21.*] März.)

Berthelot, Ueber das *Chloralalkoholat.* Vf. hat eine thermische Untersuchung des Chloralalkoholates unternommen, speciell um die Wärme zu messen, welche durch die Verbindung des Alkohols und des Chlorals in den drei Aggregatzuständen entwickelt wird. Es wurde mit einer Probe sehr reinem Materiale gearbeitet, welche vor 4 Jahren dargestellt und seitdem aufbewahrt worden war, so dass sie einen bestimmten physikalischen Endzustand angenommen hatte. Es handelte sich nun darum, immer den gleichen Endzustand zu wählen, eine Vorsichtsmaassregel, welche wegen der physikalischen und chemischen Aenderungen, welche Verbindungen dieser Art erleiden, unerlässlich ist. Es wurde derselbe Endzustand gewählt, wie für das Chloralhydrat, nämlich der der verdünnten wässerigen Lösung. Früher hat Vf. gezeigt, dass ein solcher Zustand für das Chloralhydrat immer identisch ist, denn diese Verbindung entwickelt eine constante Menge Wärme (13,15 cal bei 16°), wenn sie mit verdünntem Kali behandelt wird. Es wurde nun zunächst dargethan, dass dies für das gelöste Chloralalkoholat ebenfalls gilt. Producte verschiedener Behandlung wurden bei 14° in dem 25fachen Gewichte Wasser aufgelöst und mit verdünntem Kali behandelt. Man erhielt:

Product seit 4 Jahren aufbewahrt	+13,40 cal
Product auf 35° erhitzt, langsam abgekühlt und langsam gelöst .	+13,37 „
Product auf 101° erhitzt, in Wasser gegossen und rasch gelöst .	+13,35 „
Product auf 108° erhitzt	+13,36 „.

Die wässerige Lösung des Chloralalkoholates kann also als mit sich immer identisch angesehen werden, welches auch der vorhergehende Zustand der Verbindung war.

Es wurde nun die Verbindungswärme bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Bedingungen bestimmt, nämlich:

1. Festes Alkoholat, seit 4 Jahren aufbewahrt.
2. Festes Alkoholat, frisch erhitzt bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes, wobei jede locale Ueberhitzung vermieden war.
3. Flüssiges Alkoholat, etwas oberhalb des Schmelzpunktes.
4. Flüssiges Alkoholat, nahe beim Schmelzpunkte.
5. Gasförmiges Alkoholat.

Das feste oder flüssige Alkoholat wurde in einer Glasröhre erhitzt und die Temperatur durch ein empfindliches Thermometer bestimmt; man brachte den flüssigen Körper dann in das Calorimeter und zerbrach die Röhre, so dass die Flüssigkeit unmittelbar in das Wasser floss; doch war ein Platinblech innerhalb des Instrumentes angebracht, welches verhinderte, dass es am Boden des Gefässes erstarrte; hierauf wurde gelöst. Was das gasförmige Alkoholat anbelangt, so wurde es direct durch das Wasser des Calorimeters condensirt und darin gelöst, so dass es seine gesammte Wärme an dieses abgab.

Bildungswärme des festen Chloralalkoholates bei 14°. — Die Lösung desselben in seinem 25fachen Gewichte Wasser bei 14° giebt eine Wärmetönung fast gleich Null. Andererseits erhält man ebenfalls keine Wärmeentwickelung, wenn man gleiche Aequivalente von Chloral und Alkohol in gleicher wässeriger Lösung im Calorimeter mischt.

Hiernach ist die Verbindungswärme des Alkohols und Chlorals genau gleich der Summe der Lösungswärmen der beiden Körper:

$$C_4HCl_3O_2 \text{ flüssig} + C_4H_4O_2 \text{ flüssig} = C_4HCl_3O_2, C_4H_6O_2 \text{ krystall. entw. } +2{,}5+11{,}9 = +14{,}4 \text{ cal.}$$

Diese Wärmemenge übersteigt die Bildungswärme des Chloralhydrates bei derselben Temperatur, welche gleich +12,1 ist. Es folgt hieraus, dass der Alkohol, wenn er mit Chloralhydrat in äquivalenter Menge zusammengebracht wird, Wasser austreiben muss, um Alkoholat zu bilden unter Entwickelung von +2,3 cal.

$$C_4HCl_3O_2 + H_2O_2 + C_4H_6O_2 = C_4HCl_3O_2, C_4H_6O_2 + H_2O_2.$$

Dies ist in der That durch PERSONNE festgestellt worden, welcher eine Methode der Bereitung des Chloralalkoholates auf die Destillation des Chloralhydrates mit absolutem Alkohol gründet; eine Reaction, die auf Grund der thermochemischen Principien vorausgesehen werden kann, aber in Opposition steht zu den Gesetzen von BERTHOLLET. Denn einerseits wird der weniger flüchtige Körper, das Wasser, durch den flüchtigeren, den Alkohol, vertrieben, und andererseits bildet sich die weniger flüchtige Verbindung (bei 115°), das Alkoholat, und destillirt, während der flüchtigere (97°), das Hydrat, zersetzt wird. Indessen verlangt die Reaction überschüssigen Alkohol, um total zu werden infolge der partiellen Dissociation des Alkoholates. Ist Wasser in grossem Ueberschusse vorhanden, so kann sich die Reaction umkehren, wie es im Allgemeinen bei Dissociationen einzutreten pflegt. In der That braucht man blos Krystalle von Alkoholat in eine grosse Masse Wasser zu bringen, um zu sehen, wie sie weiss und opak werden und sich in das Hydrat verwandeln, welches auf den Boden des Gefässes sinkt. Das Alkoholat enthält also bei gewöhnlicher Temperatur eine gewisse Menge wasserfreies Chloral und freien Alkohol, welche mit dem unzersetzten Alkoholate zusammen ein Gleichgewichtssystem bilden. Bei Gegenwart von Wasser entsteht aus dem freien Chloral festes Hydrat, welches mit der krystallinischen Masse gemengt bleibt, während der Alkohol in das Wasser diffundirt. Nachdem dies geschehen, tritt eine neue Dissociation ein, deren Producte ebenfalls wieder beseitigt werden etc., bis die Zersetzung eine totale ist. Wenn dem so ist, so muss man bei 14° eine geringe Wärmeentwickelung beobachten, denn die Bildung des festen Hydrates (+12,1) plus der Lösungswärme des Alkohols (+2,5) beträgt +14,6 cal; welcher Werth etwas grösser ist, als die durch die Zersetzung des Alkoholates absorbirte Wärme (14,4). Dies wurde durch den Versuch verificirt, indem das calorimetrische Thermometer um einige Zehntelgrade stieg, als man 1 Thl. Alkoholat in 20—25 Thln. Wasser löste. Aber diese Entwickelung von Wärme ist transitorisch, und die vollkommene Lösung des Hydrates bringt das Thermometer bald auf seinen früheren Stand zurück.

Bildungswärme des flüssigen Chloralalkoholates bei 50° (nahe beim Schmelzp.). Der Schmelzpunkt des Alkoholates wird auf 46° angegeben, allein es schmilzt bereits bei 42° und wird vollkommen flüssig, mit Ausnahme einiger feiner Krystalle, welche darin schwimmen, und welche vielleicht einer anderen Verbindung angehören. Um die Bildungswärme der flüssigen Verbindung bei 50° zu erforschen, wurde die Wärmemenge gemessen, welche bei der Lösung der flüssigen Verbindung in Wasser von 14° frei wird. Die hierdurch erhaltene Zahl, verglichen mit der Summe der Wärmemengen, welche das Chloral und der Alkohol für sich zwischen 50 und 14° durch Lösen in derselben Menge Wasser abgeben, liefert die Wärme, welche durch das Chloralalkoholat bei 50° frei wird: denn letztere ist die Differenz zwischen den Wärmetönungen der beiden Cyklen, von denen der eine von freien, der andere von verbundenen Körpern ausgeht, um beide zu einem identischen Endzustande zu gelangen. Es wurden drei Bestimmungen über die Lösungswärme des Chloralalkoholates bei 50° gemacht und ergaben im Mittel +7,08 cal; andererseits erhält man für die sensible Wärme des Alkohols und Chlorals aus ihren specifischen Wärmen für dasselbe Intervall +2,45 cal, und hierzu die Lösungswärme gerechnet, ergiebt: +16,85 c. Man hat daher bei 50°:

$$C_4HCl_3O_2 \text{ flüssig} + C_4H_6O_2 \text{ flüssig} = C_4HCl_3O_2, C_4H_6O_2 \text{ flüssig, entw.: } \ldots +16{,}85-7{,}08 = +9{,}77.$$

Dieser Werth ist also etwa um ein Drittel geringer, als die Verbindungswärme bei 14°.

Verbindungswärme des flüssigen Chloralalkoholates bei 105° nahe beim Siedepunkte. Man findet, nachdem alle Rechnungen ausgeführt sind: +8,5.

Specifische Wärmen und Schmelzwärmen des Chloralalkoholates. Die bisherigen Rechnungen konnten ausgeführt werden, ohne dass man sich um die wahre Constitution des Körpers in dem festen und flüssigen Zustande zu kümmern brauchte. Es ist nicht mehr so bei der Messung der spec. Wärme für den festen und flüssigen Zustand, sowie bei der

der Schmelzwärmen. Denn die Definition dieser Grössen setzt voraus, dass einerseits der physikalische Zustand des Körpers (beim festen Zustande) immer identisch mit sich selbst ist, und andererseits, dass die Arbeit während der Erwärmung eine rein physikalische ist, d. h. dass sie keine Dissociation bewirkt. Anderenfalls würde die chemische Arbeit der Wiederreinigung beim Abkühlen eine gewisse Wärmemenge geben, welche sich zu der durch den rein physikalischen Process entwickelten addirte. Diese Wirkung würde sich in einer anscheinend zu grossen spec. Wärme ausdrücken. Uebrigens wird diese, wenn die Wiederverbindung nicht augenblicklich und die physikalischen Zustände nicht identisch sind, variiren. Nun ist dies beim Chloralhydrat gerade der Fall: die spec. Wärme dieses Körpers im festen Zustande zwischen 46 und 14° und seine Schmelzwärme sind nicht wesentlich.

Für den flüssigen Zustand wurde die spec. Wärme dieses Körpers zwischen 105° und 50° gleich 0,509, also die Molekularwärme = 98,5 gefunden, statt 73, welche Zahl die Summe der Atomwärmen des Alkohols und Chlorals ausdrückt; dieser Ueberschuss von einem Drittel zeigt die Dissociation des Systemes an. Für den festen Zustand erhielt der Vf. zwischen 37 und 14° für die scheinbare spec. Wärme die drei Werthe: 0,498, 0,609 und 0,720, Zahlen, deren mangelhafte Uebereinstimmung sich dadurch erklärt, dass sie zugleich 1 Thl. der Schmelzungswärme und 1 Thl. der Dissociationswärme einschliessen. In der That erleidet das Alkoholat bei 37° eine beträchtliche Erweichung, und zugleich spaltet sich eine geringe Menge Alkohol ab, wodurch ein Theil flüssig oder vielmehr gelöst bleibt. Der Vf. hat schon analoge Veränderungen in der scheinbaren spec. Wärme des frisch erstarrten Chloralhydrates beobachtet, aber diese Variation zeigte sich nicht, wenn man Sorge trug, das Hydrat vor der Bestimmung nicht wieder zu schmelzen; in diesem Falle wurde kein Ueberschuss infolge der Verschiedenheit des physikalischen oder des Dissociationszustandes gefunden, da die spec. Wärme eines älteren Präparates constant ist. Mit dem Alkoholate ist es nicht so, woraus folgt, dass man weder die specifische, noch die Schmelzungswärme bestimmen kann. Um aber eine Idee von dem Werthe der letzteren zu geben, kann man auf Grund der Kopp'schen Theorie für die wahre specifische Wärme die Zahl 0,244 annehmen, wodurch die Schmelzungswärme, bezogen auf das Molekulargewicht 4,65 cal wird, ein Werth, welcher der Schmelzungswärme des Hydrates (+5,2) nahe steht.

Bildungswärme des gasförmigen Chloralalkoholates. Der Vf. hat diese nach derselben Methode zu messen versucht, welche er für das Chloralhydrat angewendet hat, d. h. indem er den Dampf der Verbindung in dem Wasser des Calorimeters condensirte und löste. Diese Methode ist unabhängig von jeder Messung der specifischen Wärme des Alkoholates und von jeder Hypothese über die Constitution seines Dampfes. Sie ist einspruchsfrei für das Hydrat, weil die beiden Composanten desselben, Wasser und Chloral, wenn sie in Dampf umgewandelt und durch Wasser condensirt werden, ihre relativen Mengen bewahren, wie dies Vf. gezeigt hat, indem er die Wärme mass, welche durch die Einwirkung von Kali auf die schliessliche Lösung entwickelt wird. Dieselbe Probe, angewendet auf den Dampf des Chloralalkoholates, zeigt, dass dieser Dampf anfangs ein wenig mehr Alkohol als Chloral enthält. So entwickelt z. B. das Molekulargewicht, nach der Condensation in Wasser mit Kali behandelt: +12,93 und +11,77 statt +13,3 cal, welche beiden Versuche sich auf die successiven Condensationen von derselben Destillation beziehen. Es folgt hieraus, dass der erste Dampf 3 p. c.; der zweite 11 p. c. seines Gewichtes überschüssigen Alkohol enthält. Auch ist der Siedepunkt des Alkoholates nicht vollständig fest, er schwankt zwischen 115 und 117°. Gleichwohl ist es leicht, diesen kleinen Ueberschuss von Alkohol bei der Berechnung der Verdampfungswärme in Rechnung zu ziehen, indem man von dem beobachteten Werthe die Wärmemenge abzieht, welche durch den überschüssigen Alkohol zwischen 115 und 16° abgegeben wird, die Lösung mit eingeschlossen, und indem man die restirende Wärme auf das Molekulargewicht (193,5 g) des Alkoholates bezieht. Der Vf. hat in dieser Weise durch zwei directe Versuche, die durch ein Molekül gasförmiges Chloralalkoholat zwischen 115 und 16° abgegebene Wärmemenge = +36,0 cal gefunden. Nun aber geben Chloral und Alkohol für sich zwischen denselben Temperaturintervallen +37,57 cal ab. Die Differenz +1,6 cal entspricht also der durch Verbindung von Chloraldampf und Alkoholdampf zu gasförmigem Chloral entwickelten Wärmemenge bei 115°. Es findet also auch hier, ebenso wie bei der Verbindung von Wasser- und Alkoholdampf Wärmeentwickelung statt; allein sie entspricht nur einer unvollkommenen Verbindung, da der resultirende Dampf ein partielles Dissociationssystem ist.

In der folgenden Tabelle sind die Bildungswärmen des Chloralalkoholates bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Zuständen zusammengestellt.

	Alkoholat	Hydrat
Feste Verbindung bei 14°	+14,4	+12,1
Flüssige Verbindung bei 50° nahe beim Schmelzp.	+ 9,8	+ 7,3
Flüssige Verbindung nahe beim Siedepunkte	+ 8,5	+ 6,2
Gasförmige Verbindung (bei 760 mm) . .	+ 1,6	+ 2,0

(C. r. **92.** 826—31. [4.*] April. Paris.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme der Oxyde des Schwefels.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 422—29. März; C.-Bl. 1880. 513.)

Berthelot, Ueber die *Verdampfungswärme des Schwefelsäureanhydrides.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 429—32. März; C.-Bl. 1880. 562.)

Berthelot und **Ogier,** Ueber die *Bildungswärme des Diallyls und des Aldehydes.* — 1. *Diallyl.* Dasselbe gewinnt durch seine Beziehungen zur Propylreihe und die Verschiedenartigkeit seiner Metamorphosen ein besonderes Interesse. Bei der thermischen Untersuchung wurde für die Verbrennungswärme im Mittel von drei Versuchen (im Detonator) +902,3 cal für constantes Volumen und +904,3 cal für constanten Druck erhalten (für 82 g). Hieraus berechnet sich die Verbindungswärme aus den Elementen:

C_{12} (Diamant) + H_{10} = $C_{12}H_{10}$ Gas, entw. . . . +4,7
C_{12} (Kohle) . . . . +22,7.

Vergleicht man diese Bildungswärme mit der des Dipropargyls, welches aus dem Diallyl durch Verlust von $2H_2$ entsteht, so hat man

$C_{12}H_6$ Gas + $2H_2$ = $C_{12}H_{10}$ Gas würde entw. . +87,5 cal oder +43,75 × 2.

Diese Zahl übertrifft die Wärmen, welche durch die Hydrogenation der übrigen bekannten Kohlenwasserstoffe entwickelt werden, denn:

C_4H_2 + $2H_2$ = C_4H_6 entw. . . . . . +33,3 × 2
C_6H_4 + $2H_2$ . . . . +25,5 × 2
C_4H_4 + H_2 . . . . +21,1,

sie nähert sich sogar der Verbindung des Wasserstoffes mit Sauerstoff (+59,0).

Vergleicht man ferner die Bildungswärme des Diallyls und des Propargyls, indem man von demselben Kohlenstoffe ausgeht, z. B. von dem Propylen, so hat man:

$2C_6H_6$ = $(C_6H_5)_2$ + H_2 entw. . . . . . +41,3
$2(C_6H_6)_2$ + $3H_2$ absorbirt . . . . . −15,4 × 3,

während

$2C_3H_4$ = $(C_3H_3)_2$ + H_2 absorbirt . . . . −31,3
$2(C_3H)_4$ + $3H_2$ abs. . . . . −32,9 × 3,

sei es, indem man von dem Propylen, resp. dem Allylen ausgeht:

$2C_6H_6$ = $(C_6H_5)_2$ + H_2 entw. . . . . . +41,3
$2C_6H_4$ = $(C_6H_3)_2$ + H_2 entw. . . . . . +10,2.

Man sieht, dass Bildungen, die nach denselben Gleichungen von statten gehen, nicht immer die gleichen thermischen Erscheinungen geben.

2. *Methylenchlorid*, $C_2H_2Cl_2$ = 85 g. Die reine Verbindung wurde zur Bestimmung folgender Eigenschaften benutzt: 1. spec. Wärme zwischen 40 und 15° = 0,288, also Molekularwärme = 23,2; Verdampfungswärme = 6,40. Die Verbrennungswärme wurde im Detonator bestimmt. Hierbei tritt freies Chlor und freie Chlorwasserstoffsäure auf, und zwar bleibt ungefähr die Hälfte des Chlors frei. Dieses Factum wird öfter bei gechlorten organischen Körpern beobachtet, aber die Menge des Chlors ist um so geringer, je wasserstoffreicher die Verbindung ist. Indem man diesem Umstande Rechnung trug, erhielt man im Mittel von drei Versuchen: +141,7 für

$C_2H_2Cl_2$ Gas + O_4 + Wasser = C_2O_4 + 2HCl verdünnt.

Hieraus ergiebt sich für:

$C_2H_2Cl_2$ Gas + O_4 = C_2O_4 + 2HCl: + 107,3

für constantes Volumen und +106,8 für constanten Druck, da hier ausnahmsweise Volumzunahme stattfindet. Aus diesen Zahlen berechnet sich:

C_2 *(Diamant)* + H_2 + Cl_2 = $C_2H_2Cl_2$ Gas . . +31,2 cal flüssig: +37,6 cal.

Die Verbindung

$C_2 + HCl = C_2HCl$ würde absorbiren . . . . . —12,8.

Aethylidenchlorid, $C_4H_4Cl_2$ = 99 g. Man fand die spec. Wärme zwischen 50 und 13° = 0,315, also Molekularwärme = 31,2; Verdampfungswärme 6,63. Bei der Verbrennung im Detonator beträgt das im freien Zustande abgeschiedene Chlor nur 5—8 p. c. Indem man dies in Rechnung zieht, hat man für die Gleichung:

$C_4H_4Cl_2$ Gas + O_{10} + Wasser = $2C_2O_4$ Gas + 2HCl gelöst + H_2O_2,

hat man +302,0 für constanten Druck, woraus folgt:

$C_4H_4Cl_2$ Gas + O_{10} = $2C_2O_4$ + H_2O_2 flüssig + 2HCl Gas,

entwickelt: +267,4 für constantes Volumen und +267,1 für constanten Druck. Die letztere Zahl übersteigt die Verbrennungswärme des Methylens um +160,3. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme:

C_4(Diamant) + H_4 + Cl_2 = $C_4H_4Cl_2$ Gas: . . +33,9; flüssig +40,5.

Die Bildung dieses Körpers aus Acetylen:

C_4H_2 + 2HCl = $C_4H_4Cl_2$ Gas würde entw. . . +29,0 × 2,

ein Werth, welcher der Bildungswärme des Aethylchlorides aus Aethylen (+31,9) sehr nahe steht.

Substitution. Nach des Vf. Messungen für den Gaszustand ergiebt sich:

$\begin{cases} C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_3Cl + HCl \text{ entw.} & +32,0 \\ C_2H_3Cl + Cl_2 = C_2H_2Cl_2 + HCl \text{ entw.} & +24,8 \end{cases}$

$\begin{cases} C_4H_6 + Cl_2 = C_4H_5Cl + HCl \text{ entw.} & +54,8 \\ C_4H_5Cl + Cl_2 = C_4H_4Cl_2 + HCl \text{ entw.} & +17,4. \end{cases}$

Die Wärme nimmt zu in dem Maasse, wie die Substitution weiter vorrückt, übereinstimmend mit der für die Siedepunkte und Gewichte bekannten Progressionen. Aber die thermischen Werthe sind in der Methyl- und in der Aethylreihe sehr ungleich.

Aldehyd. Die Wärme für die Umwandlung der Aldehyde in Säuren ist bereits von Berthelot bestimmt, sie wurde für den Acetaldehyd (alle Körper gelöst) = +66,8, und für den o-Propylaldehyd (desgl.) = +70,3 gefunden. Hiernach kann man leicht die Werthe für den gasförmigen Zustand berechnen, wenn man die Lösungs- und die Verdampfungswärmen kennt. In der vorliegenden Arbeit haben die Vff. die Bildungswärme der Aldehyde bestimmt.

a. *Gewöhnlicher Aldehyd*, $C_4H_4O_2$ = 44 g. Aus vier Detonationen ergab sich im Mittel = +274,6 für constantes Volumen und +275,5 für constanten Druck. Daraus folgt:

C_4 (Diamant) + H_4 + O_2 = $C_4H_4O_2$ Gas entw. . . . +50,5; flüssig +56,5; gelöst + 60,1.

Die Bildungswärme der Essigsäure wird dann:

C_4 (Diamant) + H_4 + O_4 = $C_4H_4O_4$ Gas + 119,7; flüssig +126,6; fest +129,1; gelöst +126,9.

Die Verbrennungswärme der flüssigen Essigsäure wird sein +199,4 (210,3, Favre und Silbermann).

Für die Oxydation des Aethylens würde man nach der Vf. Resultaten haben:

$C_4H_4 + O_2 = C_4H_4O_2$ Gas: . . . . . . +65,9
$C_4H_4 + O_4 = C_4H_4O_4$ Gas: +131,1 oder +65,5 × 2.

b. *Methylal*, $C_6H_8O_4$. Die Verbrennungswärme für constantes Volumen (76 g) wurde im Mittel aus vier Versuchen = +439,6, und für constanten Druck = +440,7 gefunden (Gas) und = +433,9 (flüssig). Die spec. Wärme beträgt zwischen 41 und 15°, im Mittel 0,521, also die Molekularwärme +39,6; die Lösungswärme bei 11° (1 Thl. zu 75 Thln. Wasser) = +3,2; die Verdampfungswärme = 6,83; die Bildungswärme aus den Elementen:

$C_6 + H_8 + O_4 = C_6H_8O_4$ Gas: +117,3; flüssig: +124,1.

Bei der *Bildung des Methylals* aus flüssigem Methylalkohol:

$3C_2H_4O_2$ flüssig + O_2 = $C_6H_8O_4$ flüssig + H_2O_2 flüssig, wird entw. . . . +76,1,

also etwas mehr, als bei der Verbrennung des gewöhnlichen Alkohols zu Aldehyd (+70,1).

Die Vff. weisen schliesslich darauf hin, dass die Bildungs- und Verbrennungswärme des Methylals nicht sehr verschieden von denen der Propylglykole ist. Nach LUGININ ist die Verbrennungswärme des normalen Propylglykols +431,2, und die des Isopropylglykols +436,2. (C. r. **92.** 769—74. [28.*] März. Paris.)

4. Organische Chemie.

Henry M. Rau, Ueber *Benzolon und Benzostilbin.* Der Vf. hat ROCHLEDERS' Versuche (1842), welche zur Darstellung dieser Körper führten, wiederholt, und erhielt beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Aetzkali ein Product, welches sich in seinen Eigenschaften nicht wesentlich von jenen sogen. Verbindungen unterscheidet, aber stickstoffhaltig war und als identisch mit dem Lophin erkannt wurde. Ein zweiter Körper wurde nicht beobachtet. (Ber. Chem. Ges. **14.** 443—45. 14. [3.] März. München.)

C. Lorenz, Ueber *Abkömmlinge des Piperonals.* Methylendioxyphenylangelicasäure:

$$C_6H_3(<^O_O CH_2>)(C_4H_6—COOH),$$

Methylendioxyphenylvaleriansäure, Condensationsproducte aus Piperonal und Ammoniak, sowie aus Piperonal und Anilin; Methylendioxymandelsäure (Methylendioxyphenylglykols.):

$$C_6H_3(<^O_O>CH_2) (CHOH—COOH).$$

Methylendioxyphenylamidoessigsäure:

$$C_6H_3(<^O_O>CH_2).(CHNH_2—COOH).$$

(Ber. Chem. Ges. **14.** 785—95. 11. April. [28. März.])

S. Gabriel, Ueber die *Darstellung von Sulfonacetsäuren* (Sulfonessigsäuren). (Ber. Chem. Ges. **14.** 833—34. 11. April.)

S. Gabriel und **Rudolf Meyer**, *Beitrag zur Kenntniss der Dinitrophenylessigsäure.* Die Untersuchung hat gezeigt, dass in dem Verhalten dieser Säure und dem der homologen Phenylpropionsäure (GABRIEL und ZIMMERMANN) allerdings eine Analogie, aber durchaus nicht in allen Fällen vorhanden ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 823—33. 11. April. [28. März.] Berlin.)

Oscar Jacobsen, Ueber die vom *Mesitylen sich ableitenden Sulfamin- und Oxysäuren:* Orthosulfaminmesitylensäure, p-Sulfaminmesitylensäure, Sulfaminuvitinsäure, Sulfouvitinsäure, Oxyuvitinsäuren, Sulfamintrimesinsäure, Oxytrimesinsäure. (LIEB. Ann. **206.** 167 bis 206. 15. Jan.; C.-Bl. **79.** 389.)

J. Oser und **W. Kalmann**, Ueber ein neues *Derivat der Gallussäure.* Durch Einwirkung von übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure auf Gallussäure wurde von OSER (**75.** 517) eine gelbgefärbte, krystallinische Verbindung, die *Tetrahydroellagsäure* $C_{14}H_{10}O_8$, erhalten. Die Vff. haben dieselbe nun mit der 5-fachen Menge Aetzkali geschmolzen, bis die Schmelze an den Rändern der Silberschale eine dunkel rothviolette Färbung zeigte, und eine Probe beim Sättigen mit Schwefelsäure einen grünlichgelben Niederschlag lieferte. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man diesen neuen Stoff in grünlichgelben, mikroskopischen Nadeln, dessen Analyse zur Formel $C_{14}H_{10}O_8$ führte, so dass beim Schmelzen mit Alkali nur eine moleculare Umlagerung stattgefunden hatte.

In wässeriger Lösung giebt diese Verbindung mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, mit Eisenvitriol eine olivengrüne Lösung. Setzt man zu der in Wasser aufgerührten Verbindung nach und nach Kali- oder Natronlauge, so erhält man eine olivengrüne Lösung, die mit überschüssigen Aetzalkalien beim Schütteln mit atmosphärischer Luft carminroth wird. Wenige Tropfen dieser rothen Lösung genügen, um eine grosse Menge von Wasser deutlich damit roth zu färben. Kohlensäure ändert diese Farbe nicht, Mineralsäuren führen sie in Gelb über. Nach diesen Eigenschaften empfiehlt sich die durch Aetzalkalien an der Luft oxydirte Lösung nach der genauen Neutralisation durch Säuren als Indicator bei der Titrirung von Soda und Potasche, indem man damit neben der aussergewöhnlich scharfen Fixirung des Neutralisationspunktes auch noch den Vortheil hat, die *beim Titriren frei* werdende Kohlensäure, welche die Farbe hier ganz unbeeinflusst lässt, *nicht durch Kochen* entfernen zu müssen. Die Empfindlichkeit des Körpers gegen alka*lisch reagirende* Sustanzen ist so gross, dass die geringsten Mengen derselben, welche in

der Luft enthalten sind, beim Auswaschen der Rohsubstanz auf dem Filter eine Rothfärbung des letzteren hervorrufen. Diese Reaction beschränkt sich nicht blos auf die Alkalien und deren Carbonate; sie wird schon durch geringe Mengen von Calcium- oder Magnesiumcarbonat, die im Wasser, gleichgültig ob für sich oder in Kohlensäure gelöst, vorhanden sind, hervorgerufen. Diese rothe Lösung eignet sich daher auch zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure im Wasser. (Monatsh. f. Chem. **2.** 50—56. [13. Jan.])

Julius Loewe, Ueber die *Gerbsäure der Eichenrinde.* Vf. beschreibt die Methode, welche er zur Reindarstellung des Eichengerbstoffes anwendet, und theilt verschiedene Analysen desselben mit, welche ihn zur Formel $C_{28}H_{28}O_{14},H_2O$ führen; eine andere Analyse eines käuflichen Präparates ergab die Formel $C_{28}H_{24}O_{12},2H_2O$. Ferner wurde ein Bleisalz von der Formel $C_{28}H_{22}Pb_2O_{14},3H_2O$ dargestellt. Um die Angabe zu prüfen, dass die Gerbsäure der Eichenrinde sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Wasser und Eichenroth spaltet, wurden 10 g reiner Gerbsäure in Wasser gelöst, welches 1—2 p. c. Schwefelsäure oder Oxalsäure enthielt; die Röhre nach Entfernung der Luft zugeschmolzen und auf 108—110° acht Tage lang erhitzt. Der hierbei auftretende, als Eichenroth zu bezeichnende Körper hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{22}O_{11}$. Er würde also aus dem Anhydrid der Gerbsäure $C_{28}H_{24}O_{12}$ durch Austritt von 1 Molekül Wasser entstehen. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 208—23. April [Sept. 1880]. Frankfurt a. M.)

O. Loew, Ueber das Verhalten der *Chinasäure* zu den *Spaltpilzen.* Hierbei wurde unter Anwendung von Asparagin als stickstoffliefernden Nährstoff *Protocatechusäure* und Bernsteinsäure (letztere aus dem Asparagin stammend) erhalten; als man statt des Asparagin Pepton nahm, bildete sich ebenfalls Protocatechusäure. Beide Versuche waren unter Luftzutritt ausgeführt. Bei Luftabschluss entstanden unter Anwendung von Pepton, Propion-, Essig- und Ameisensäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 450—52. 14. [3.] März. München.)

P. Schoop, Ueber *Sulfoterephtalsäure* und einige Salze derselben. Die Darstellung derselben geschah durch Erhitzen von Terephtalsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180° unter Verschluss. Die freie Säure ist hygroskopisch und konnte nicht wasserfrei erhalten werden. Es wurde analysirt das Barium-, Blei-, Silber-, Calcium-, Kupfer- und Zinksalz, sowie das Amid. Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass die Sulfoterephtalsäure zweibasisch ist. Ihre Salze sind leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in allen übrigen Lösungsmitteln. (Ber. Chem. Ges. **14.** 223—27. 14. Febr. [25. Jan.] Choindez. Ct. Bern. Schweiz.)

L. Rügheimer, Ueber *Phenylbernsteinsäure.* Dieselbe wurde 1. durch Erhitzen von Chlorstyrol mit Cyankalium und Alkohol in geschlossenen Röhren und Verseifung des Productes mit starkem Barytwasser, und 2. durch Einwirkung von Natriumacetessigäther auf Phenylbromessigäther $C_6H_5CHBrCOOC_2H_5$ und Verseifen mittels Kalilauge erhalten. Beide Producte stimmten vollkommen überein. Hiernach ist anzunehmen, dass sich die Säure aus dem Chlorstyrol nach folgenden Gleichungen bildet:

$$C_6H_5CCl{=}CH_2 + KCN + HCN = C_6H_5CHCN - CH_2CN + KCl,$$

$$C_6H_5CHCN - CH_2CN + Ba(OH)_2 + 2H_2O = \left.\begin{matrix} C_6H_5CHCOO \\ CH_2COO \end{matrix}\right\rangle Ba + 2NH_3.$$

(Ber. Chem. Ges. **14.** 428—32. 14. März. [25. Febr.] Kiel.)

C. Hess, Ueber *Amidotoluolsulfhydrate* und einige *Derivate eines o-Amidotoluolsulfhydrates.* p-Nitrotoluol, o-Nitrotoluol, p-Toluolsulfosäure, o-Toluidin, p-Toluidin, p-Amidotoluol-m-sulfhydrat, Methenylamidotoluolmercaptan $C_7H_6\left\langle {N \atop S} \right\rangle CH$, Aethenylamidotoluolmercaptan $C_7H_6\left\langle {N \atop S} \right\rangle C_2 - CH_3$, Benzenylamidomercaptan, $C_7H_6\left\langle {N \atop S} \right\rangle C - C_6H_5$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 488—93. 14. März. [28. Febr.] Berlin.)

Otto Fischer, Ueber *Condensationsproducte aromatischer Basen.* Ausführliche Mittheilung über die Arbeiten, welche der Vf. auf diesem Gebiete in den letzten Jahren ausgeführt hat: I. *Aromatische Säuren und tertiäre Basen.* Monobenzoyldimethylanilin, Dinitrobenzoyldimethylanilin, Dimethylamidobenzhydrat, Benzoyldimethylorthotoluidin, Dimethylanilinphtaleïn; Darstellung des Dimethylanilinphtaleïns aus Phtalsäure; Eigenschaften des Phtaleïns; Salze des Dimethylanilinphtaleïns; Jodmethylat des Phtaleïns; Verhalten des Phtaleïns gegen Salpetersäure: Hexanitrodimethylanilinphtaleïn; Zersetzung des Phtaleïns mit Kali; Verhalten des Phtaleïns gegen Reductionsmittel: Dimethylanilinphtalin; Umwandlung des Phtalins in Tetramethyldiamidotriphenylmethan; Darstellung des Dimethylanilinphtaleïns aus Phtalsäurechlorid; Tetramethyldiamidodiphenylmethan; über Phtalgrün; Leukobase des Phtalgrüns; Constitution des Dimethylanilinphtaleïns, -phtalins *und des Phtalgrüns.*

II. *Condensationsproducte von Alkoholen mit tertiären aromatischen Basen.* Benzylalkohol und Dimethylanilin; Benzhydrat und Dimethylanilin; das Dimethylamidotriphenylmethan ist eine schwache Basis.

III. *Aldehyde und tertiäre Basen.* Methylal und Dimethylanilin; Chloral und Dimethylanilin; Bittermandelöl und Dimethylanilin; Tetramethyldiamidotriphenylmethan; Salze des Tetramethyldiamidotriphenylmethans; über Bittermandelölgrün (Malachitgrün) Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol; Salze des Bittermandelölgrüns; andere Methoden zur Darstellung des Bittermandelölgrüns; Tetramethyldiamidotriphenylmethan aus Benzolchlorid und Dimethylanilin; Bittermandelölgrün aus Benzoësäureanhydrid; Cuminol und Dimethylanilin; Oxyaldehyde und Dimethylanilin; Bittermandelöl und methylirte Toluidine; Furfurol und Dimethylanilin.

IV. *Ueber Condensationsproducte primärer aromatischer Basen:* 1. *Aldehyde und primäre Basen.* Diamidotriphenylmethan; andere Darstellungsweisen des Diamidotriphenylmethans; Ueberführung des Diamidotriphenylmethans in Bittermandelölgrün; Ueberführung des Diamidotriphenylmethans in den Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{16}$, und in Dioxytriphenylmethan; Dioxytriphenylmethan; 2. *Alkohole und primäre Basen:* Ueber Amidotriphenylmethan, von O. Fischer und L. Roser.

Zum Schlusse fasst der Vf. die Gesetzmässigkeiten, nach denen bei den aromatischen Basen die Condensationen durch Kohlenstoff verlaufen, in folgende Sätze zusammen:

1. Bei den aus Alkoholen (Benzylalkohol, Benzhydrol), sowie aus aromatischen Säuren (Benzoësäure) mit Basen entstehenden Producten findet die Verkettung in der Art statt, dass unter Wasseraustritt je ein Molekül des Alkohols oder der Säure mit einem Molekül der Base zusammentritt.

2. Bei den aus Aldehyden und Basen gebildeten Körpern treten unter Wasserbildung zwei Moleküle der Basen mit einem Molekül des Aldehydes zusammen.

3. Säureanhydride (Benzoësäureanhydrid, Phtalsäureanhydrid) verhalten sich wie die Aldehyde.

4. Bei den fetten Chloriden (CCl_3H, CCl_4, C_2Cl_6) und den aromatisirten fetten Chloriden ($C_6H_5CH_2Cl, C_6H_5CHCl_2, C_6H_5CCl_3$) findet die Verkettung mit den Basen durch Salzsäureaustritt statt; dabei tritt im Allgemeinen für je ein Chloratom ein Rest der Base ein, vorausgesetzt, dass die entstehende Verbindung höchstens drei mit einem Kohlenstoffatome verbundene Phenylreste enthält, da, wie es scheint, ein einziges Atom Kohlenstoff nicht mehr als drei Benzolreste festzuhalten vermag.

5. Bei Säurechloriden ($COCl_2, C_6H_5COCl$) kann der Process der Condensation ein zweifacher sein, indem entweder 1. die Verkettung unter Salzsäureaustritt stattfindet, wobei ketonartige Körper entstehen, oder 2. unter Wasseraustritt in analoger Weise, wie bei den Aldehyden.

Aus verschiedenen Gründen wird es wahrscheinlich, dass bei allen diesen zahlreichen Synthesen complicirter Basen die relative Stellung der Amidogruppen zum Verbindungskohlenstoffe überall dieselbe ist, und zwar die Parastellung. Dies folgt namentlich daraus, dass, wenn die Parastellung der angewandten aromatischen Basen besetzt ist, keine derartige Condensation eintritt. Ferner erhielt Michler bei der Einwirkung des Chlorkohlenoxydes auf Dimethylanilin nur die Paradimethylamidobenzoësäure. Das Tetramethyldiamidodiphenylmethan giebt bei der Oxydation reichliche Mengen von Chinon. Es dürften daher bei diesem Körper wohl auch die Amidogruppen in der Parastellung stehen. Das Diamidotriphenylmethan giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure Dioxytriphenylmethan, welches identisch ist mit dem Reductionsproducte des Benzaurins. Letzteres giebt aber nach Doebner beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure und Dioxybenzophenon, welches wahrscheinlich seine beiden Hydroxylgruppen ebenfalls in der Parastellung besitzt. (Lieb. Ann. **206.** 83—158. 15. Jan.)

A. W. Hofmann, Ueber die *Einwirkung der Wärme auf die Ammoniumbasen.* Das Piperidin ist nach Cahours ein secundäres Amin von der Formel $(C_5H_{10})''NH$. Versuche, die Natur der zweiwerthigen Gruppe C_5H_{10} zu erforschen, hatten den Vf. bisher zu keinem Ziele geführt. Neuerlich hat er hierzu eine von ihm vor mehr als 30 Jahren beschriebene Reaction benutzt, welche in der Einwirkung von Wärme auf Ammoniumbasen besteht. Es wurde damals gezeigt, dass sich das Tetramethylammoniumhydroxyd hierbei in Trimethylamin und Methylalkohol spaltet:

$$(CH_3)_4NOH = (CH_3)_3N + CH_3OH,$$

während bei der entsprechenden Zerlegung der Teträthyl- und Tetramylammoniumverbindung, neben der tertiären Aethyl- und Aminbase statt der Alkohole, welche man hätte *erwarten können,* Wasser und bez. Aethylen und Amylen auftreten.

$$(C_2H_5)_4NOH = (C_2H_5)_3N + H_2O + C_2H_4$$
$$(C_5H_{11})_4NOH = (C_5H_{11})_3N + H_2O + C_5H_{10}.$$

Der Nachweis des Aethylens bei dem zuletzt erwähnten Versuche bietet keine Schwierigkeit. Man braucht das sich entwickelnde Gas nur in Bromwasser zu leiten, um alsbald Aethylenbromid zu erhalten, welches man an dem Erstarrungs- und Siedepunkte leicht erkennt.

Der in der zuerst erwähnten Reaction gebildete Methylalkohol lässt sich beim Sieden des angesäuerten Destillates entzünden. Es schien aber für den Zweck der vorliegenden Untersuchung von Interesse, den Alkohol schärfer zu charakterisiren. Zu dem Ende wurden 100 g Jodmethyl durch kurze Digestion mit alkoholischem Ammoniak in Tetramethylammoniumjodid verwandelt und das ausgeschiedene Salz, neben kleinen Mengen Ammoniumjodides das gesuchte Jodid enthaltend, in Wasser gelöst und mit Silberoxyd entjodet.

Die kaustische Lauge liess deim Abdampfen noch etwas Ammoniak entweichen und lieferte dann bei der Destillation eine Mischung von Trimethylamin und Methylalkohol. Indem man das Trimethylamin mittels Schwefelsäure fixirte und von Neuem destillirte, ging Methylalkohol mit Wasser über, welches durch wasserfreies Kupfersulfat entfernt wurde. Der Methylalkohol wurde nun in Jodmethyl übergeführt und aus letzterem wieder Tetramethylammoniumjodid gewonnen. Das Jodid wurde dann mittels Silberchlorid in das entsprechende Chlorid verwandelt und letzteres in der Form von Platinsalz gefällt. Die Platinbestimmung ergab 35,23 p. c. Platin; das Platinsalz des Tetramethylammoniums verlangt 35,30 p. c. Platin.

Aus seinen zahlreichen Versuchen über die Zerlegung der Ammoniumbasen durch die Wärme stellte Vf. noch eine andere Thatsache fest. Wird ein tetralkylirtes Ammoniumhydroxyd erhitzt, welches verschiedene Alkoholgruppen enthält, unter denen die Methylgruppe vorkommt, so treten die Methylgruppen, ganz einerlei, in welcher Reihenfolge sie in das Ammoniak eingeschoben worden sind, stets in die sich bildende tertiäre Base über, während sich eine der anderen Gruppen in der Form eines Kohlenwasserstoffes aus dem Systeme loslöst; so entsteht z. B. aus Methyldiäthylamylammoniumhydroxyd (erhalten durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Diäthylamylamin und subsequente Entjodung des gebildeten Jodides mit Silberoxyd) Methyläthylamylamin und Aethylen, aus Methyläthylamylphenylammoniumhydroxyd (in ganz analoger Weise aus Aethylamylphenylamin erzeugt) Methylamylphenylamin und gleichfalls Aethylen:

$$CH_3(C_2H_5)_2C_5H_{11}NOH = CH_3.C_2H_5.C_5H_{11}N + H_2O + C_2H_4$$
$$CH_3.C_2H_5.C_5H_{11}.C_6H_5NOH = CH_3.C_5H_{11}.C_6H_5N + H_2O + C_2H_4.$$

Es war also in dem ersten Falle aus dem Diäthylamin, in dem zweiten Falle aus dem Aethylamylphenylamin eine Aethylgruppe durch die Methylgruppe, wenn man will, verdrängt worden.

Beim Nachdenken über diese Umsetzungen warf sich dem Vf. die Frage auf, wie sich wohl die dem Piperidin entsprechende Methylammoniumbase, also das *Dimethylpiperydylammoniumhydroxyd*, unter dem Einflusse der Wärme verhalten würde. Verblieben auch hier die Methylgruppen dem in Aussicht stehenden tertiären Amine, so liess sich erwarten, dass sich wenigstens ein Stück der Gruppe C_5H_{10} in der Form eines Kohlenwasserstoffes aus dem Molekül abspalten werde.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, allerdings unter Erscheinungen, welche in keinerlei Weise durch bereits vorliegende Erfahrungen angezeigt waren. Das *Piperidin* liefert bei der erschöpfenden Behandlung mit Jodmethyl neben Trimethylamin einen Kohlenwasserstoff C_5H_8; in ähnlicher Weise geht das *Coniin* in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14} über. (Ber. Chem. Ges. **14.** 494—96. 14. März.)

I. *Piperidin.* Vf. hat das von Cahours bereits beschriebene *Methylpiperidin* dargestellt und den Siedepunkt gleich 107° gefunden (Cahours 118°). Es geht durch Einwirkung von Jodmethyl in Dimethylpiperylammoniumjodid, $(C_5H_{10})''(CH_3)_2NJ$, über, welches aber auch durch directe Behandlung von Piperidin mit Jodmethyl entsteht. Als das durch Entjodung hieraus gewonnene Hydroxyd des Dimethylpiperylammoniums destillirt wurde, erwartete der Vf. im Sinne der obigen Andeutungen, dass sich eine tertiäre Base mit zwei Methylgruppen und einem Fragmente der bivalenten Gruppe C_5H_{10} bilden, und dass das complementäre Fragment dieser Gruppe in Form eines Kohlenwasserstoffes oder selbst eines Alkohols austreten werde. Aber es wird weder ein Kohlenwasserstoff, noch ein Alkohol ausgelöst, sondern es entsteht nur Wasser und eine flüchtige Base, das *Dimethylpiperidin*, welches sich auch durch Destillation des Jodides mit festem Natronhydrat gewinnen lässt. Es wurde davon das salzsaure Salz und das Chloraurat dargestellt.

Was die Constitution des Dimethylpiperidins betrifft, so war Vf. zunächst geneigt, sie als eine tertiäre Base von der Formel

$$C_5H_9(CH_3)_2N$$

als ein Dimethylangelylamin aufzufassen. Man konnte annehmen, dass sich bei der Destillation des Hydroxydes des Dimethylpiperylammoniums die Hydroxylgruppe auf Kosten der bivalenten Gruppe C_5H_{10} in Wasser verwandele, diese Gruppe selbst in die univalente Gruppe C_5H_9 überführend. Eine solche Auffassung hat sich aber als unhaltbar erwiesen. Diese Erfahrungen deuten an, dass nur eine Atomwanderung stattgefunden hat, wie Vf. sie früher in Gemeinschaft mit Martius für die Basen der Phenylreihe nachgewiesen habe, bei denen unter dem Einflusse der Wärme die Methylgruppe aus dem Ammoniakfragmente in den Benzolkern eintritt. Dem Dimethylpiperidin würde demnach die Formel $(C_5H_9CH_3)''CH_3N$ zukommen und seine Bildung durch die Gleichung

$$(C_5H_{10})''(CH_3)_2NOH = H_2O + (C_5H_9CH_3)''CH_3N$$

veranschaulicht werden.

Trimethylpiperylammoniumjodid. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylpiperidin erhalten:

$$C_7H_{15}N + CH_3J = C_8H_{18}NJ = (C_5H_9CH_3)''(CH_3)_2NJ.$$

Es bildet glänzend weisse Krystalle und zeigt die Eigenschaften der Jodide der Ammoniumbasen. Durch Behandlung mit Silberoxyd giebt es das stark alkalische Hydroxyd $(C_5H_9CH_3)''(CH_3)_2NOH$, welches über freiem Feuer eingedampft werden kann, ohne eine merkliche Zersetzung zu erleiden. Wird die Lösung zur Trockne gebracht, so erfolgt eine vollständige Verflüchtigung der Verbindung, indem nur etwas gelöstes Silberoxyd zurückbleibt. Das Destillat ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruche, auf welcher in erheblicher Menge ein sehr flüchtiges, stark lichtbrechendes Liquidum von eigenthümlichem Geruche als getrennte Schicht oben aufschwimmt. In der unteren Schicht konnte man Methylalkohol, Trimethylamin und Trimethylpiperidin nachweisen; die obere bestand aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoffe, Piperylen, C_5H_8, dessen Siedepunkt 42° ist. Er giebt ein krystallisirendes Bromadditionsproduct, $C_5H_8Br_4$.

Hiernach geht die Zersetzung des Trimethylpiperylammoniumhydrates in zwei verschiedenen Processen von statten.

In erster Linie, aber untergeordnet der Menge nach, spaltet sich die Ammoniumbase in Dimethylpiperidin und Methylalkohol:

$$(C_5H_9CH_3)''(CH_3)_2NOH = (C_5H_9CH_3)''CH_3N + CH_3OH,$$

in zweiter Linie, aber vorwaltender Menge, zerfällt das Ammoniumhydroxyd in Trimethylamin, Piperylen und Wasser:

$$(C_5H_9CH_3)''(CH_3)_2NOH = (CH_3)_3N + C_5H_8 + H_2O.$$

Was die *Constitution des Piperidins* betrifft, so lässt sich auch auf Grund der vorliegenden Thatsachen dieselbe noch nicht zweifellos feststellen. Vf. hat vor einigen Jahren gezeigt, dass das Piperidin durch Einwirkung von Brom in Verbindungen übergeht, welche sich von dem Pyridin ableiten lassen. Später hat Königs durch Oxydation des Piperidins, obwohl nur schwierig und in kleiner Menge, Pyridin erhalten und infolge dieser Beobachtung das Piperidin als ein vollständig reducirtes Pyridin aufgefasst:

$$-CH{=}CH-CH{=}N-CH{=}CH- \quad | \quad -CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-$$

Pyridin | Piperidin.

Diese Auffassung, die viel Verführerisches hat, wird man, wie Vf. zeigt, doch nicht gelten lassen können. Vor allen Dingen wird es auf die Natur des Piperylens, C_5H_8, ankommen. Kohlenwasserstoffe von dieser Zusammensetzung kennt man bereits drei: das Propylacetylen, Isopropylacetylen und das von Reboul entdeckte Valerylen:

$$(CH_3)_2{=}C{=}C{=}CH_2.$$

Mit letzterem könnte das Piperylen vielleicht identisch sein. Vf. hofft hierüber bald entscheiden zu können. (Ber. Chem. Ges. **14.** 659—69. 28. [14.] März. Berlin.)

II. *Coniin.* Vf. zeigt zuerst, dass die in neuerer Zeit für das Coniin angenommene *Formel $C_8H_{15}N$ nicht* zutreffend ist, sondern dass es 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, *also $C_8H_{17}N$* oder $(C_8H_{16})''HN$ ist.

In seinem Verhalten zu Jodmethyl ist es dem Piperidin ganz ähnlich. Es bildet damit Dimethylamylammoniumjodid, neben den jodwasserstoffsauren Salzen des Coniins und Methylconiins:

$$3(C_8H_{16})''HN + 3CH_3J = (C_8H_{16})''(CH_3)_2NJ + (C_8H_{16})''CH_3N.HJ + (C_8H_{16})''HN.HJ.$$

Das erste zeigt die bekannten Eigenschaften der völlig substituirten Ammoniumjodide. Mit Silberoxyd giebt es ein Hydroxyd, welches bei der Destillation analog der entsprechenden Piperidinverbindung, weder Methylalkohol, noch einen Kohlenwasserstoff, sondern eine flüchtige, eigenthümlich riechende, bei 182° siedende Base, *Dimethylconiin*, $(C_8H_{15}CH_3)''CH_3N$, giebt. Dieselbe Spaltung kann auch durch Natriumhydrat bewirkt werden.

Wird das Dimethylconiin mit Jodmethyl behandelt, so entsteht Trimethylconylammoniumjodid nach der Gleichung:

$$(C_8H_{15}CH_3)''CH_3N + CH_3J = (C_8H_{15}CH_3)''(CH_3)''NJ.$$

Wird das hieraus gewonnene Hydroxyd der Spaltung unterworfen, so bildet sich analog der entsprechenden Pyridinverbindung einerseits Dimethylconiin und Methylalkohol, andererseits Trimethylamin und ein Kohlenwasserstoff, C_8H_{14}, *Conylen*, nach der Gleichung:

$$(C_8H_{15}CH_3)''(CH_3)_2NOH = (C_8H_{15}CH_3)''CH_3N + CH_3OH,$$
$$(C_8H_{15}CH_3)''(CH_3)_2NOH = (CH_3)_3\ N + C_{18}H_{14} + H_2O.$$

Das Conylen ist offenbar identisch mit dem von Wertheim entdeckten.

Durch die dem Coniin von dem Vf. gegebene Formel erscheint dasselbe als ein einfaches Homologon des Piperidins, und erweist sich auch in seinem chemischen Verhalten demgemäss, in der physiologischen Wirkung allerdings unterscheiden sich beide. Nach den Versuchen von **Kronecker** lähmt das Coniin die motorischen Nervenenden ähnlich dem Curare, das Piperidin dagegen setzt die sensible Sphäre ausser Thätigkeit, analog den Alkoholen und dem Chloroform, verhält sich also wie ein Anästhetikum, während das Coniin zu den Paralyticis gezählt wird. (Ber. Chem. Ges. **14.** 705—13. 11. April. [28. März.] Berlin.)

Ad. Claus und **P. Rautenberg,** Ueber die Zersetzung von *Jodmethyl- und Jodäthyl-Dimethylanilin* durch Kalilauge und über die Einwirkung von *Amylbromid auf Dimethylanilin.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 620—23. 28. [11.] März. Freiburg i. B.)

Richard Möhlau, Ueber die *Einwirkung primärer aromatischer Aminbasen auf Acetophenonbromid.* Anilin und Acetophenonbromid wurden in gleichen Molekülen zur Reaction gebracht, wobei Acetophenonanilid:

$$\left.\begin{array}{r}C_6H_5.CO.CH_2\\ H\end{array}\right>N.C_6H_5,$$

welches, mit Anilin zum Sieden erwärmt, ein Product von der Formel $C_{14}H_{11}N$ giebt, entsteht. Ob dasselbe als *Phenylisoindol* zu betrachten ist, konnte mit genügender Sicherheit bis jetzt noch nicht festgestellt werden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 171—75. 14. Febr. [27. Jan.])

E. Wroblewsky, Ueber *isomere Xylidine.* Darstellung des symmetrischen Xylidins; Trennung des Orthoxylols von seinen Isomeren und Darstellung des Xylidins von der Structur $C_6H_2(CH_3)_2H.NH_2$. (Lieb. Ann. **207.** 91—101. Ende Febr. [Nov. 1880.] St. Petersburg.)

A. Michaelis und **Cl. Panek,** Ueber *Benzophosphinsäure.* Die von den Vff. früher dargestellte p-Tolylphosphinsäure, $C_6H_4<\begin{array}{l}CH_3\\ PO(OH)_2\end{array}$, wird durch Oxydation in alkalischer Lösung mittels Permanganat in zweifach benzophosphinsaures Kalium, $C_6H_4<\begin{array}{l}CO.OK\\ PO(OH)_2\end{array}$, umgewandelt, wobei zugleich essigsaures Kalium entsteht. Die freie Säure ist eine schön krystallisirende beständige Verbindung, schmilzt erst über 300° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur zum Theil in Benzoësäure und Metaphosphorsäure. Mit Wasser und Brom kann sie unverändert auf 130° erhitzt werden, sie ist dreibasisch. Es wurden dargestellt: das neutrale Ag-, das zweifach saure K-, das übersaure K-, das Na- und das Ba-Salz, ferner das Chlorid $C_6H_4<\begin{array}{l}COCl\\ POCl_2\end{array}$, und der Methyläther $C_6H_4<\begin{array}{l}CO.OCH_3\\ PC(OCH_3)_2\end{array}$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 405—8. 14. März. [Febr.] Aachen.)

Ad. Claus und **M. Völtzkow,** Einwirkung von *Eisessig auf Phenylsenföl.* Beim Erhitzen beider auf 160° im Rohre entsteht Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxysulfid und Acetanilid. (Ber. Chem. Ges. **14.** 445—46. 14. März. [26. Febr.] Freiburg.)

Stanislaw Nathanson, Ueber die *drei isomeren Tolylsulfurethane, deren Metallverbindungen und Aether, sowie deren Constitution.* (Inaugural-Dissertation; C.-Bl. 1880. 692.)

Ad. Claus und **E. Risler,** Zur Kenntniss des *Benzidins.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 82—87. 24. Jan. Freiburg i. B.)

Peter Griess, Ueber *Benzidindisulfosäure,* $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$. Dieselbe entsteht, wenn man Benzidin (aus Azobenzol) mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure eine kurze Zeit lang im Oelbade auf 170° erhitzt. Ba- und Ag-Salz. Durch salpetrige Säure wird sie in *Tetrazodiphenyldisulfosäure:* $C_{12}H_4N_4(SO_3H)_2$, umgewandelt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 300—1. 28. [7.] Febr.]

Kleine Mittheilungen.

Ueber die schädliche Wirkung des chlorsauren Kaliums. Einem Berichte von Ludwig über einen tödtlich geendigten Fall von Vergiftung mit chlorsaurem Kalium ist nach der „Zeitschr. d. österreich. Ap.-Ver." folgendes entnommen. Untersucht wurden das Blut, der Mageninhalt und der Harn. Blut und Harn waren sehr verändert, doch konnte weder in ihnen, noch im Mageninhalt chlorsaures Kalium nachgewiesen werden, das letztere schien demnach im Organismus vollständig reducirt worden zu sein. Dass organische Substanzen, namentlich solche, die in Fäulniss begriffen sind, chlorsaures Kalium zu zersetzen vermögen, ist von Binz nachgewiesen worden. Das chlorsaure Kalium scheint dem Phosphor und dem Arsen ähnlich zu wirken, es scheint durch das Blut zu Chlorkalium reducirt zu werden, wobei die Blutkörperchen zerstört werden, oder es wird durch den schwach sauren Harn in den Nieren in Base und Säure zerlegt und die heftig wirkende Chlorsäure gelangt dann zur Geltung. Nach Hofmann kann die Reduction des chlorsauren Kaliums durch das Blut schon im Reagensglase gezeigt werden.

Binz studirte die Wirkung des chlorsauren Kalis in entzündlichen und putriden Schleimhautleiden (Archiv f. experiment. Patholog. Bd. 10 S. 153). Er fand, dass Eiter, Hefe und Fibrin, das letztere wie es scheint am besten, das in Wasser gelöste chlorsaure Kali bei Zimmer- bis Blutwärme seines Sauerstoffs berauben und zwar besonders rasch dann, wenn sie in Fäulniss übergehen. Auf Grund dieser Thatsachen glaubt Verf., dass das auf der Mundschleimhaut reichlich ausgeschiedene, oder bei örtlicher Anwendung sie und den Pharynx oft benetzende chlorsaure Kali und ebenso das in der Harnblase befindliche bei dem dauernden Contact mit den erkrankten Wandungen von diesen zum Theil reducirt wird, dass es auf diese Weise durch Abgabe seines Sauerstoffs in statu nascendi eine anhaltende und gelinde Aetzwirkung ausübt und dadurch die Heilung herbeiführt. Demnach würde chlorsaures Kali ebenso wie eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Silber wirken. (Ind.-Bl. **18.** 93—94. März.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 23. **Chemisches Central-Blatt.** 8. Juni 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

G. Gustavson, *Zerfall der Kohlenwasserstoffe des amerikanischen und kaukasischen Petroleums bei niedrigen Temperaturen.* Die genannten Kohlenwasserstoffe verhalten sich gegen Bromaluminium und Bromwasserstoff wesentlich anders, als aromatische Kohlenwasserstoffe. Untersucht wurden verschiedene Fractionen amerikanischen Petroleumäthers, insbesondere das Hexan vom Siedepunkt 67—70°, dann Paraffin, durch starke Abkühlung aus amerikanischem Kerosin abgeschieden, sowie verschiedene, mittels Schwefelsäure und Aetznatron gereinigte Fractionen kaukasischen Kerosins. Wird in diesen Kohlenwasserstoffen Bromaluminium gelöst und sodann HBr eingeleitet, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, deren untere stets die gleiche Zusammensetzung, entsprechend der Formel $AlBr_3C_4H_8$ zeigt, ganz übereinstimmend mit dem Producte der Einwirkung von Bromäthyl auf Bromaluminium, wie auch von Aethylen und Bromwasserstoff auf Bromaluminium. Der Körper repräsentirt eine etwas dickliche Flüssigkeit von orangegelber Farbe, bei —15° noch nicht erstarrend, bei 100—120° beständig, bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung gasförmiger Kohlenwasserstoffe zersetzbar, unlöslich in den Kohlenwasserstoffen, denen er entstammt, ebenso in CS_2, in jedem Verhältnisse mit Bromäthyl mischbar. Mit Wasser zersetzt er sich, wobei nicht nur das Bromaluminium, sondern auch die organische Substanz in Reaction tritt. Wenn auch obige Formel $AlBr_3C_4H_8$ noch nicht feststeht, so ist der Körper doch unzweifelhaft als eine Verbindung von Bromaluminium mit den Elementen eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes aufzufassen. Bei der besprochenen Reaction geht der HBr selbst nicht in die Verbindung über und bleibt nach der Reaction unverändert zurück, seine Menge beeinflusst nur die Geschwindigkeit der Reaction. Auch kann der HBr durch Bromäthyl ersetzt werden, welches nach der Reaction in HBr umgewandelt erscheint. Die Reaction verläuft desto leichter und rascher, je zusammengesetzter der Kohlenwasserstoff war. Was die Producte betrifft, die dabei ausser dem schon beschriebenen entstehen, so bestehen sie bei Anwendung überschüssigen Bromaluminiums aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die sich im Salz-Schneegemische nicht verflüssigen lassen und der Hauptsache nach niedrige gesättigte Kohlenwasserstoffe sind, doch auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, deren Quantität je nach den Reactionsbedingungen variirt. Vf. erklärt die Reaction in der Weise, dass HBr dabei die Zersetzung bewirkt. Hexan z. B. zerfällt damit in Bromäthyl und Butan; aus dem Bromäthyl wird HBr neuerdings in Freiheit gesetzt, sobald ersteres mit Bromaluminium in Gegenwirkung tritt, so dass die Einwirkung des HBr von Neuem beginnen kann. Verf. erinnert daran, dass Mendelejeff (**77.** 243) seiner Zeit das wahrscheinliche Auftreten von Methan im Petroleum damit erklärte, dass die flüssigen Kohlenwasserstoffe des Petroleums in ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Methan zerfallen, was nach den Resultaten obiger Untersuchung um so wahrscheinlicher erscheine. In der Natur werde Petroleum stets von Chlormetallen begleitet, sehr häufig auch von HCl, in geringen Mengen höchst wahrscheinlich auch von Brommetallen, resp. HBr, welcher letztere die besprochene Reaction einleite. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 149—54. Febr. [Decbr. 1880.] Laborat. der Petersb. Akad.)

P. Melikoff, Ueber einige *Derivate der Akrylsäure.* I. Vf. stellte durch Behandlung von auf 0° abgekühlter Akrylsäure mit unterchloriger Säure in wässeriger Lösung *Chlormilchsäure* dar; dicke, saure Flüssigkeit, fast geruchlos, in allen Verhältnissen löslich in Wasser, Alkohol und Aether, beim Erhitzen sich zersetzend. Ihr Aether, $C_3H_4(C_2H_5)ClO_3$, erhalten beim Durchleiten von gasförmigem HCl durch die alkoholische Lösung von Chlormilchsäure, ist eine ölige Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruche, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich, bei 174 mm Druck gegen 160—185° siedend. Das *Bariumsalz*, $(C_3H_4ClO_3)_2Ba$, ist amorph. Chlormilchsäure wird durch feuchtes, Ag_2O leicht zu Glycerinsäure reducirt. Die gleiche Umwandlung erfolgt beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von chlormilchsaurem Silber in zugeschmolzenen Röhren auf 120°, analog der Umwandlung von Gährungsmilchs. aus α-Chlorpropionsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.Cl \\ | \\ COOAg \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOH \end{array} + AgCl; \quad \begin{array}{l} CH_2.Cl \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOAg \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ COOH \end{array} + AgCl.$$

Amidomilchsäure oder *Isoserin*, $C_3H_5(NH_2)O_3$, entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf den Aether der Chlormilchsäure bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 120°; monokline Prismen, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser. Die Amidomilchsäure verbindet sich mit Basen sowohl wie mit Säuren, stimmt überhaupt in fast allen Eigenschaften mit CRAMER's Serin aus Seide überein, unterscheidet sich aber von letzterem in den Löslichkeitsverhältnissen: 1 Thl. Serin löst sich nach CRAMER bei 20° in 24,2 Thln. Wasser, 1 Thl. Amidomilchsäure (Isoserin), hingegen in 65,4 Thln. Wasser. Trotzdem Isoserin in analoger Weise darstellbar ist wie Alanin aus dem Aether der α-Chlorpropionsäure, so ist doch die Stellung der Amidogruppe in beiden verschieden: das Isoserin ist als Product directer Addition zur Glycidsäure aufzufassen. Ammoniak spaltet nämlich von der Chlormilchsäure HCl ab, während sich der Rest mit NH_3 verbindet. Stets entsteht dabei auch Glycerinsäure.

Dichlorpropionsäure aus flüssiger Chlormilchsäure. Wird Chlormilchsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, so bildet sich mit Leichtigkeit Dichlorpropionsäure: nadelförmige Krystalle, bei 50° schmelzend. Sie ist identisch mit der von HENRY 1874 durch Oxydation von Dichlorhydrin (Dichlorpropylalkohol) mit Salpetersäure erhaltenen Säure, sowie mit der von WERIGO und MELIKOFF aus β-Chlorakrylsäure mit KCl entstehenden Säure.

Bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Akrylsäure lässt sich das Entstehen von α- oder von β-Chlorpropionsäure (oder auch beider) erwarten. Die beschriebene Chlormilchsäure sollte also Chlorhydrakrylsäure (Chloräthylenmilchsäure) oder aber Chlorgährungsmilchsäure (Chloräthylidenmilchsäure) sein und müsste alsdann, reducirt, Hydrakrylsäure oder Gährungsmilchsäure liefern. Die mittels Zn und H_2SO_4 vollführte Reduction ergab Propionsäure und Hydrakrylsäure; die flüssige Chlormilchsäure ist oder enthält demnach Chlorhydrakrylsäure, d. h. α-Chlorsäure. Sie enthält aber auch die β-Chlorsäure; denn sie liefert zweierlei Zinksalze, die sich in ihren Eigenschaften wesentlich unterscheiden: ein in Prismen und Blättchen krystallisirendes Salz, $(C_3H_4ClO_3)_2Zn + 3H_2O$, und ein gummiartig amorphes, $(C_3H_4ClO_3)_2Zn$. Ersteres Salz lieferte, mit H_2SO_4 zersetzt, eine in dünnen Prismen krystallisirende, bei 78° C. schmelzende, in Aether, Alkohol und Wasser leicht lösliche Säure, identisch mit der von RICHTER durch Oxydation von Epichlorhydrin und der vom Verf. aus Glycidsäure mit HCl erhaltenen β-Chlormilchsäure, $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array}$. Das amorphe Zinksalz hingegen lieferte dickflüssige Chlorhydrakrylsäure oder α-Chlormilchsäure, $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOH \end{array}$, die mit HJ behandelt, β-Jodpropionsäure gab. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 155—69. Febr. Odessa.)

M. Andresen, Ueber *Thymochinonchlorimid und seine Umsetzungen.* Wie von R. SCHMITT und BENNEWITZ durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf salzsaures p-Amidophenol eine Verbindung erhalten wurde, die man später (HIRSCH, SCHMITT) als Chlorchinonimid erkannte, so erhielt Verf. aus dem salzsauren p-Amidothymol ebenfalls durch Einwirkung von Chlorkalklösung das entsprechende Thymochinonchlorimid, welchem er indess nicht die Formel

$$C_6HCl(CH_3)(C_3H_7)\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NH}\!>, \text{ sondern vielmehr } C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}\!>$$

giebt, es also als ein Chinonimid auffasst, in welchem das Chlor nicht mit einem Kohlenstoffe des Benzolrestes verbunden ist, sondern eine Affinität des Stickstoffes sättigt. Vf. erhielt es als gelb gefärbtes Oel von durchdringendem chinonartigem Geruche, welches in trocknem Zustande bei -21° noch nicht erstarrt: es ist unterhalb seiner Zersetzungstemperatur, welche zwischen 160 und 170° liegt, ziemlich beständig, hält sich an der Luft unverändert und kann auch in trocknem Zustande auf 100° und höher erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Mit Wasserdämpfen lässt es sich unzersetzt destilliren. (Versuche, das entsprechende Thymochinonbromimid durch Einwirkung von Brom auf salzsaures p-Amidothymol zu erhalten, führte zu keinem Resultate, da sich hierbei unter Bildung von Bromwasserstoff und Chlorammonium nur Thymochinon bildete.)

Nachdem R. Hirsch das Chinonchlorimid durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure in salzsaures Dichloramidophenol übergeführt, war zu untersuchen, ob sich das Thymochinonchlorimid ähnlich verhalten, also in salzsaures Dichloramidothymol übergehen würde. Der Verlauf der Umsetzung aber ist ein anderer, indem hierbei salzsaures Monochloramidothymol und durch secundäre Wirkung des hierbei auftretenden freien Chlors Mono- und Dichlorthymochinon entstehen:

$$\text{I. } C_6H_2(CH_3)(C_3H_7){\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}}\!> + HCl = C_6HCl(CH_3)(C_3H_7)(NH_2HCl)OH.$$

$$\text{II. } C_6HCl(CH_3)(C_3H_7)(NH_2HCl)OH + Cl_2 + H_2O = C_6HCl(CH_3)(C_3H_7){\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}}\!> + H_4NCl + 2HCl.$$

$$\text{III. } C_6HCl(CH_3)(C_3H_7){\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}}\!> + Cl_2 = C_6Cl_2(CH_3)(C_3H_7){\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}}\!> + HCl.$$

Aus dem Monochloramidothymol wurde durch Einwirkung von kohlensaurem Natron die freie Base in schimmernden Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 100,5°, und andererseits durch Einwirkung von salpetriger Säure das salzsaure Monochlordiazothymol in fächerförmig vereinigten Nadeln von der Formel

$$C_6HCl(NNCl)(CH_3)(C_3H_7)OH$$

erhalten.

Gegen mässig concentrirte Bromwasserstoffsäure verhält sich das Thymochinonchlorimid ganz ähnlich, wie gegen Salzsäure, d. h. es entstehen auch hier ausser bromwasserstoffsaurem Monobromamidothymol gebromte Thymochinone; aus ersterem wurde durch Einwirkung von kohlensaurem Natron die freie Base in Form langer farbloser Prismen erhalten. Bei Einwirkung von verdünnter Bromwasserstoffsäure fehlt unter den Reactionsproducten die Amidoverbindung.

Lässt man Chlorkalksolution auf salzsaures Monochloramidothymol einwirken, so erhält man Monochlorthymochinonchlorimid,

$$C_6HCl(CH_3)(C_3H_7){\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}}\!>$$

in Form eines Oeles, welches sich unter ganz analogen Erscheinungen bildet und sich auch ganz ähnlich verhält, wie das Thymochinonchlorimid. Sein Verhalten gegen Salzsäure ist ebenfalls dem des Thymochinonchlorimides analog und liefert dieselben Producte.

Schliesslich beschreibt der Vf. das Verhalten des Thymochinonchlorimides gegen Alkohol in der Wärme und gegen wässerige schwefelige Säure. In letzterem Falle entsteht Thymohydrochinon nach der Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)(C_3H_7){\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NC}}\!> + 2SO_2 + 5HO = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)_2 + 2H_2SO_4 + H_4NCl.$$

Mit saurem schwefligsaurem Natron dagegen bildet sich ausser einer Amidothymolsulfonsäure (analog dem Verhalten des Chinonchlorimides nach R. Schmitt) noch ein chlor-, schwefel- und stickstofffreies Product. Mit Zinn und Salzsäure endlich giebt das Thymochinonchlorimid Thymohydrochinon und salzsaures p-Amidothymol:

$$\text{I. } C_6H_2(CH_3)(C_3H_7){\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}}\!> + H_4 + H_2O = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(OH)_2 + H_4NCl.$$

$$\text{II. } C_6H_2(CH_3)(C_3H_7){\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{NCl}}\!> + H_4 = C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)(NH_2HCl)(OH).$$

In einer Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung theilt R. Schmitt, auf dessen Veranlassung Andresen diese Untersuchung ausgeführt hat, mit, dass dieselbe bereits

vollendet war, als R. HIRSCH seine letzte Arbeit über das Chinonchlorimid (**80.** 818) veröffentlichte, weshalb letztere bei der Untersuchung nicht mit berücksichtigt werden konnte. (Journ. prakt. Chem. **23.** 167—96. Ende Jan. Dresden.)

C. Friedel und **J. M. Crafts,** Ueber die *Verbindung des Phtalsäureanhydrides mit den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe.* Diese bilden sich leicht, wenn man den Kohlenwasserstoff und das Anhydrid mit Chloraluminium mit einander im Wasserbade einige Stunden lang erhitzt. Das Product der Reaction wird mit einem grossen Ueberschusse von Wasser gekocht, wodurch sich das Chloraluminium und ein Theil der überschüssigen Phtalsäure löst. Die entstandene Säure wird in Ammoniak gelöst und aus siedender Lösung durch Salzsäure niedergeschlagen. Die Phtalsäure bleibt gelöst. Mit Benzol und mit Toluol erhält man auf diese Weise fast genau die theoretische Ausbeute, und da der überschüssige Kohlenwasserstoff wieder gewonnen werden kann, so lässt sich letzterer vollständig mit sehr geringem Verluste mit der Phtalsäure verbinden. Die Verff. haben bereits vor einigen Jahren (**78.** 516) mit Hülfe dieser Reaction aus Phtalsäureanhydrid und Benzol die o-Benzoylbenzoësäure dargestellt, welche sich nach der Gleichung:

$$C_6H_6 + C_6H_4{=}(CO)_2O = C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}CO_2H$$

bildet. Nach der Theorie können hierbei keine isomeren Säuren entstehen, wohl aber bei Anwendung von Toluol. Allein die Vff. haben gefunden, dass sich auch in diesem Falle nur eine *Toluylbenzoësäure* bildet, und es scheint überhaupt, als könne im Allgemeinen bei der Reaction zwischen dem Phtalsäureanhydrid und den aromatischen Kohlenwasserstoffen nur ein Isomeres auftreten.

Die *Benzoyl-* und *Toluylbenzoësäure* lassen sich leicht und quantitativ in Benzoësäure und Toluylsäure umwandeln, wenn man sie mit Kali schmilzt, nach der Gleichung:

$$CH_3{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_4{-}CO_2K + KHO = CH_3{-}C_6H_4{-}CO_2K + C_6H_5{-}CO_2K.$$

Aus der Toluylbenzoësäure entsteht hierbei nur p-Toluylsäure. Die Vff. haben diese Untersuchungen weiter fortgesetzt in der Hoffnung, hierdurch eine bequeme Methode zu finden, um von einem Kohlenwasserstoffe zu der entsprechenden Säure zu gelangen; allein sie haben gefunden, dass man beim Schmelzen mit Kali und Natron für die höheren Kohlenwasserstoffe weniger vortheilhafte Resultate erhält. Die Duroylbenzoësäure z. B. zersetzt sich fast ganz in Durol, Kohlensäure und Benzoësäure.

Die Reaction liefert aber ein ausgezeichnetes Mittel, den Platz zu bestimmen, welchen der Wasserstoff einnimmt, der durch die Phtalgruppe ersetzt wird, sobald sich überhaupt neben der Benzoësäure ein Homologes derselben bildet. Da andererseits die Verbindung, um die es sich hier handelt, leicht in reinem Zustande gewonnen werden kann, so ist es wahrscheinlich, dass man auf diesem Wege auch den Einfluss wird studiren können, den die Darstellung der Methylgruppe auf die physikalischen Eigenschaften der aromatischen Körper und insbesondere auf ihre Krystallform ausübt. F. MEYER hat auf Veranlassung der Vff. diese Untersuchung angetreten und schon mehrere Säuren gewonnen, welche durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf o-, m- und p-Xylol, sowie auf Pseudocumol und auf Mesitylen entstehen. Die Resultate hiervon sollen nächstens publicirt werden.

In der vorliegenden Arbeit berichten die Verff. über Toluyl- und Duroylbenzoësäure.

p-Toluyl-o-Benzoësäure, $C_6H_4(CH_3)^p - CO - C_6H_4(CO_2H)^o$. Man mengt 200 g Toluol mit 100 g Phtalsäureanhydrid und setzt in kleinen Portionen 150 g Chloraluminium hinzu. Die Temperatur steigt bald und Salzsäureentwickelung tritt ein. Die Reaction dauert 1—2 Stunden und muss gegen das Ende durch Wärme unterstützt werden, damit die Masse flüssig bleibt. Sie ist beendigt, wenn die HCl-Entwickelung selbst nach Zusatz einer neuen Portion Chloraluminium nur noch sehr schwach ist. Auf diese Weise wurden 22 g Salzsäure aufgefangen, anstatt 24,4 g, welche die Theorie verlangt:

$$Al_2Cl_6 + C_6H_4{=}(CO)_2O + C_7H_8 = C_7H_7{-}CO{-}C_6H_4{-}CO_2Al_2C_5 + HCl.$$

Wenn man das Reactionsproduct mit Wasser behandelt, muss man es in kleinen Portionen einer grossen Menge Wasser zusetzen, weil die Entwickelung der Wärme sehr bedeutend ist. Das hypothetische Product $C_7H_7{-}CO{-}C_6H_4{-}CO_2Al_2Cl_5$ zersetzt sich in $HOAl_2Cl_5$, welches in Wasser gelöst bleibt, und eine neue Säure, $C_7H_7{-}CO{-}C_6H_4{-}CO_2H$, welche zuerst in dem Toluol gelöst ist, sich aber beim Abkühlen zum grössten Theile als harte gelbliche Krystalle abscheidet. Diese lassen sich durch Umkrystallisiren aus einer grossen Menge siedenden Wassers abscheiden; aber da die Säure sehr leicht löslich ist, so ist es besser, sie in siedendem Toluol zu lösen und daraus umzukrystallisiren. Man erhält auf diese Weise ungefähr 100 g reine Säure und 30 g eines gelben Productes, welches nicht aus Toluol krystallisirt, aus dem man jedoch noch eine gewisse Menge Säure durch Sieden mit Barytwasser extrahiren kann. Der Schmelzpunkt der Säure,

nachdem sie zuvor bei 110° langsam getrocknet war, ist 146°. Die Säure schmilzt unter siedendem Wasser, ebenso die meisten unlöslichen Salze derselben, sie lässt sich nicht unzersetzt destilliren, ist sehr wenig löslich in siedendem Wasser, und der grösste Theil des Gelösten scheidet sich beim Abkühlen als weisser, milchiger Niederschlag aus, welcher sich zu kleinen Gruppen von Blättchen sammelt; die Säure ist sehr löslich in Alkohol, besonders in warmem, in Aceton und Aether; leicht löslich in Benzol und besser noch in siedendem Toluol, woraus sie sich beim Abkühlen zum grössten Theile wieder abscheidet. Aus einem Gemenge von Alkohol und Toluol erhält man kleine durchscheinende Prismen. Die Krystalle schliessen ein Molekül Wasser ein und schmelzen etwas über 100°, wobei unter Abgabe des Wassers der Schmelzpunkt etwas steigt. Das Säureanhydrid lässt sich leicht in kurzen, dicken Nadeln krystallisirt erhalten, wenn man es in siedendem Toluol löst und die Lösung abkühlt. Die meisten Salze krystallisiren leicht, aber in mikroskopischen Formen. Das K-, Na- und Ca-Salz sind sehr löslich, das Ba-Salz, $(C_{15}H_{11}O_3)_2Ba + 4H_2O$, schwer löslich; das Cd-Salz bildet zugespitzte Prismen mit $^1/_2$ H_2O, das Kupfersalz enthält $4H_2O$, es krystallisirt aus Alkohol in langen Blättchen, das Silbersalz schmilzt nicht unter Wasser und bildet feine Nadeln. Der Methyläther schmilzt bei 53° und bildet kurze Prismen, der Aethyläther schmilzt bei 68—69°. Beide destilliren unter theilweiser Zersetzung und sind in Alkohol löslich. Wird das Natriumsalz bis mit der 5—6-fachen Menge Kali geschmolzen, so bilden sich Benzoë- und p-Toluylsäure, welche beide durch behutsame Sublimation und durch Krystallisation getrennt werden können. Diese Reaction ist sehr glatt und gut geeignet zur Darstellung reiner p-Toluylsäure.

Duroylbenzoësäure, $C_6H(CH_3)_4—CO—C_6H_4—CO_2H$. Sie wird leicht in der oben beschriebenen Weise erhalten und scheint durch fractionirte Krystallisation leicht gereinigt werden zu können, doch haften ihr immer noch Spuren von Unreinigkeit bei, welche den Schmelzpunkt stark beeinflussen, so dass er nicht mit Genauigkeit bestimmt werden konnte. Er liegt über 260°. Die Säure schmilzt nicht unter Wasser, aber ihr Bariumsalz und ihre meisten anderen Salze schmelzen, wenn man sie mit einer zur Lösung nicht genügenden Menge Wasser erhitzt. Um die Säure krystallisirt zu erhalten, bedient man sich als Lösungsmittel am besten der Eisessigsäure. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Toluol. Ihre K- und Na-Salze sind leicht löslich in Wasser; das Am-Salz krystallisirt in Nadeln, das Ba-Salz, $(C_{18}H_{17}O_3)_2Ba + H_2O$, ist sehr wenig löslich in Wasser und wird leicht durch Fällung eines löslichen Salzes mittels Chlorbarium erhalten; es krystallisirt aus Wasser in feinen, bündelförmig gruppirten Nadeln. Das Ca-Salz ist schwer löslich in Wasser und scheidet sich daraus in Nadeln ab, die ein Molekül Krystallwasser enthalten. Das Pb-, Ag- und Cu-Salz sind unlöslich. Sie schmelzen nicht unter Wasser. (C. r. **92.** 833—37. [4.*] April. Paris.)

Oscar Doebner, *Bildungsweise aromatischer Ketonsäuren.* Benzoylbenzoësäure, $C_6H_5CO.C_6H_4COOH$, entsteht durch Behandlung von 1 Mol. Benzoësäureanhydrid mit 2 Mol. Benzoylchlorid. Diese Methode lässt sich verallgemeinern. (Ber. Chem. Ges. **14.** 647—51. 28. [18.] März.)

P. Golubeff, Ueber *Dinitrodesoxybenzoine und deren Oxydation mittels Chromsäure.* Desoxybenzoin liefert unter Einwirkung von Salpetersäure je nach Umständen zwei Nitroproducte: Mono- und Dinitrobenzoin, über deren ersteres Vf. bereits früher (**79.** 367 und 375) ausführlich berichtet hat. Die nachfolgenden ergänzenden Mittheilungen (vergl. **80.** 629) betreffen das Dinitrobenzoin. 1 Thl. Desoxybenzoin mit 5 Thln. HNO_3 vom spec. Gew. 1,47—1,475 unter Abkühlen mittels Eiswasser behandelt, liefert Mononitrodesoxybenzoin; eine Säure vom spec. Gew. 1,49 giebt unter gleichen Bedingungen überdies noch das Dinitroproduct. Wird aber die Säure von letztgenannter Stärke im Verhalten von 7—8 Thln. auf ein 1 Thl. Desoxybenzoin angewandt, und dabei nicht mehr als auf 30° bis 20° abgekühlt, so wird nur Dinitrodesoxybenzoin erhalten, ebenso, und zwar gleichgiltig, ob stärker oder schwächer gekühlt wird, bei Anwendung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,51 im Verhältniss 5 : 1. Dieses Nitroproduct erwies sich aber als ein Gemenge von drei isomeren Dinitrodesoxybenzoinen α, β und γ. Die Hauptmenge besteht aus der α-Verbindung, vom β-Körper ist nur wenig, vom γ-Körper sogar fast nur Spuren darin enthalten. Zur Trennung der drei Producte wird deren ungleiche Löslichkeit in Alkohol benutzt. Die gleichen Isomeren bilden sich bei Behandlung des harzigen Körpers, der bei der Bereitung des Mononitrokörpers mit entsteht, mit rauchender Salpetersäure. 16 g dieses Harzes lieferten 6,4 g der α-, 0,9 g der β- und 0,7 g der γ-Verbindung.

Das *α-Dinitrodesoxybenzoin* $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$ krystallisirt in Form kleiner gelblicher Nadeln, schmilzt bei 112—114°, löst sich in 12 Thln. heissem, und in 565 Thln. kaltem 95 p. c. Alkohol; in Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in heissem Benzol und in heisser, starker Essigsäure, schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Aether. Es verbrennt mit ziemlich heftiger Verpuffung, und zersetzt sich bei der Destillation. Mit Zn

und HCl reducirt, liefert es eine in Alkohol und Aether leicht, in H_2O schwer lösliche amorphe Base, deren HCl-Salz in Nadeln krystallisirt.

Das *β-Dinitrodesoxybenzoin* krystallisirt in schwach gelblichen, dicken Nadeln, vom Schmelzp.: 124—125°, ist löslich in 24 Thln. siedendem, und in 780 Thln. kaltem 95 p. c. Alkohol, unlöslich in Wasser; in heissem Benzol und Essigsäure schwerer löslich als die α-Verbindung; nicht destillirbar, beim Erhitzen verpuffend. Mit Zn und HCl reducirt, giebt es eine aus Alkohol schön krystallisirende Base vom Schmelzp.: 280°, die krystallinische Salze und ein aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirendes Chlorplatinat $(C_{14}H_{18}NO)_2PtCl_6$.

Das *γ-Dinitrodesoxybenzoin* stellt dicke gelbliche Nadeln dar, die bei 154—155° schmelzen, sich in 53 Thln. heissem, und in 1497 Thln. kaltem 95 p. c. Alkohol lösen, in Wasser unlöslich, in Benzol und Essigsäure noch schwieriger löslich sind, als die β-Verbindung. Es verbrennt mit starker Verpuffung. Die durch Reduction mit Zn und HCl daraus entstehende schön krystallisirende Base schmilzt bei 280°, ist fast unlöslich in H_2O, so auch ihr HCl-Salz. Das Chloroplatinat krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, sechseckigen Plättchen.

Bei der *Oxydation mit Chromsäure* liefert die α-Verbindung 1. ein neues isomeres Dinitrobenzyl, 2. Nitrobenzoësäure und 3. Nitrodracylsäure. Das Dinitrobenzyl $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$ krystallisirt in dicken gelben Nadeln, oder beim raschen Krystallisiren aus gesättigter heisser Lösung in Plättchen; es schmilzt bei 172°, löst sich in 119,4 Thln. heissem und in 2389,8 Thln. kaltem 95 p. c. Alkohol, nicht in Wasser und Aether, ziemlich gut in heissem Benzol und ebensolcher Essigsäure, verbrennt mit starker Verpuffung; mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung einer fast schwarzen Masse, und Entwicklung von Nitrobenzolgeruch. Die Untersuchung der mittels Chromsäure erhaltenen Oxydationsproducte der β- und γ-Verbindung konnte wegen Mangel an Material keine vollständige sein. Immerhin wurde aber constatirt, dass die β-Verbindung dabei das letztbeschriebene Dinitrobenzyl nicht liefert, wohl aber in geringer Menge einen anderen gegen 140° schmelzenden, krystallisirenden Körper und Nitrobenzoësäure. Das γ-Dinitrodesoxybenzoin giebt — wie es scheint, als einziges Oxydationsproduct — ein mit dem oben beschriebenen identisches Dinitrobenzol. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 23—31. Januar [6.] Nov. 1880].)

Magnus Bösler, Ueber *Cuminoïn und Anisoïn.* Beide Körper wurden aus den entsprechenden Aldehyden: Cuminol und Anisaldehyd auf ähnliche Weise erhalten, wie das Benzoïn aus dem Benzaldehyd durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium. Daraus wurden ferner dargestellt: das Desoxycuminoïn, $C_3H_7.C_6H_4.CH_2—CO.C_6H_4.C_3H_7$; das Cuminil, $C_3H_7.C_6H_4.CO—CO.C_6H_4.C_3H_7$, und die Cuminilsäure, $\begin{matrix}C_3H_7—C_6H_4\\C_3H_7—C_6H_4\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}OH\\COOH\end{matrix}$, sowie das Anisil, $CH_3.O—C_6H_4CO—CO—C_6H_4.O.CH_3$; die Anisilsäure, $[CH_3—O—C_6H_4]_2C.OH.COOH$, und das *Dimethyldioxybenzophenon.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 323—30. 28. [8.] Febr. München.)

Oscar Widmann, Ueber *Cuminoïn.* Vorstehende Notiz veranlasst den Vf., einige Beobachtungen über denselben Gegenstand mitzutheilen, welche er bereits vor der Publication Bösler's gewonnen hatte. Das Cuminoïn wurde im Wesentlichen auf dieselbe Weise dargestellt, es zeigt den Schmelzpunkt 101°. Das Acetylderivat, $C_9H_{11}.CH.C.C_2H_3O—CO.C_9H_{11}$, wurde gewonnen. Ueber Cuminil fügt er hinzu, dass man es auch durch Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig erhalten kann, und zwar noch besser, als mit trocknem Chlor. (Ber. Chem. Ges. **14.** 609—10. 28. [5.] Mai. Upsala.)

L. Claisen, *Condensationen der Aldehyde mit Acetessig- und Malonsäureäther.* Hierbei findet eine wechselseitige Einwirkung in der Weise statt, dass sich 1 Mol. des Aethers mit 1 Mol. Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser vereinigt. Aus Acetaldehyd und Acetessigäther wurde eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_3$ erhalten, welche sich mit Brom sehr leicht zu einem Dibromid, $C_8H_{12}O.Br_2$, vereinigt. Benzaldehyd und Acetessigäther gaben $C_{13}H_{14}O_3$, dessen Bromid $C_{13}H_{14}O.Br_2$ ist. Mit Benzaldehyd und Malonsäureäther wurde $C_{14}H_{16}O_4$ erhalten. Da sich somit der Malonsäureäther ganz so wie der Acetessigäther verhält, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in allen drei Fällen die Aldehydreste in die mit den beiden Carbonylgruppen verbundene Methylengruppe eintreten. So entstehen Verbindungen, die am passendsten wohl als *Acetäthylidenessigäther*, *Acetbenzylidenessigäther* und *Benzylidenmalonsäureäther* zu bezeichnen wären, und deren Structur sich durch folgende Formeln ausdrücken lässt:

$$1.\ \begin{matrix}CH_3.CH\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!C.CO_2.C_2H_5.\quad 2.\ \begin{matrix}C_6H_5.CH\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!C.CO_2.C_2H_5.\quad 3.\ C_6H_5.CH=C\!<\!\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}.$$

(Ber. Chem. Ges. **14.** 345—49. 28. [19.] Febr.)

***L. Claisen* und A. Claparède,** Ueber Verbindungen des *Acetons und Mesityloxydes mit Benzaldehyd* und über die Constitution des Acetophorons. Unter dem Einflusse

wasserentziehender Mittel (Salzsäuregas) wurde bei Einwirkung gleicher Moleküle Benzaldehyd und Aceton eine Verbindung von 2 Mol. des ersteren mit 1 Mol. des letzteren erhalten: Dibenzylidenaceton:

$$C_6H_5.CH = CH.CO.CH = CH.C_6H_5.$$

Mesityloxyd dagegen verbindet sich mit 1 Mol. Benzaldehyd zu Benzyliden-Mesityloxyd oder Benzyliden-Isopropyliden-Aceton:

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C = CH{-}CO{-}CH = CH.C_6H_5.$$

Phoron verbindet sich gar nicht mit Benzaldehyd. (Ber. Chem. Ges. **14.** 394—453. 28. [19.] Febr.)

J. Kachler und **F. V. Spitzer,** Untersuchungen über die *Borneolkohlensäure* und *Campherkohlensäure.* Ueber diese beiden Verbindungen machte BAUBIGNY die ersten Angaben; sie entstehen bei der Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf eine Campherlösung. Während er die Bildung der ersteren aus dem Auftreten ihrer Zersetzungsproducte vermuthet, gelang es ihm, die Campherkohlensäure zu gewinnen, und er beschreibt diese als eine einbasische Säure von der Formel $C_{11}H_{16}O_3$. Die Vff. haben durch Einwirkung von Natrium auf eine Borneollösung das bisher noch nicht beschriebene Borneolnatrium, $C_{10}H_{17}NaO$, dargestellt und aus letzterem durch Behandlung mit Kohlensäure die Borneolkohlensäure in Form ihres Natriumsalzes, $C_{11}H_{17}NaO_3$, dargestellt und die Eigenschaften analog den äthylkohlensauren Salzen gefunden. Die Campherkohlensäure, welche nach entsprechender Reinigung bei 123° bis 124° C. schmilzt, liefert, in ätherischer Lösung mit metallischem Natrium behandelt, ein Natriumsalz von der Formel $C_{22}H_{31}NaO_6$; mit Aetzbaryt dagegen eine Bariumverbindung $C_{22}H_{30}BaO_6$. Die Formel der Campherkohlensäure ist demnach $C_{22}H_{32}O_6$, in welcher ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden können. Acetylchlorid entzieht derselben zwei Moleküle Wasser und bildet eine krystallisirte, bei 195—196° C. schmelzende, in Wasser unlösliche Verbindung $C_{22}H_{28}O_4$. Lässt man auf eine Chloroformlösung der Säure Phosphorsäureanhydrid einwirken, so tritt blos ein Molekül Wasser aus, und man erhält eine ebenfalls krystallinische, bei 265° C. schmelzende Substanz $C_{22}H_{30}O_5$, in welcher nur noch ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzbar ist. Durch Behandeln mit Acetylchlorid kann dieselbe unter Entweichung eines zweiten Wassermoleküles in die bei 195—196° C. schmelzende Verbindung übergeführt werden. Die beiden durch Wasserentziehung entstandenen Sustanzen lassen sich nicht wieder in Campherkohlensäure zurückverwandeln. Mit Phosphorpentachlorid liefert die Campherkohlensäure ein bei 45 bis 45,5° C. schmelzendes, schön krystallisirtes Chlorid von der Formel $C_{22}H_{28}Cl_8$. Es ist auch gelungen, die Campherkohlensäure unter Vermeidung einer Borneolbildung aus dem Dibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ durch Behandeln mit Natrium und Kohlensäure darzustellen. Auf die theoretische Bedeutung dieser Reactionen für die Constitution der Campherkohlensäure, resp. des Camphers beabsichtigen die Vff. in nächster Zeit zurückzukommen. (Wien. Anz. 1881. 84—85. [31.*] März. Wien. LIEBEN's Labor.)

M. Ballo, Ueber die *Oxydationsproducte des Camphers.* Der Vf. hält gegenüber dem Einspruche von KACHLER (**80.** 294) seine frühere Angabe, dass bei der Oxydation des Camphers mit Chromsäuremischung Adipinsäure entsteht, aufrecht und vermuthet, dass das saure Ammoniumsalz der Hydrooxycamphoronsäure KACHLER's ein Gemenge des sauren Ammoniumsalzes der Adipinsäure mit freier Adipinsäure ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 332—34. 28. [14.] Febr. Pest.)

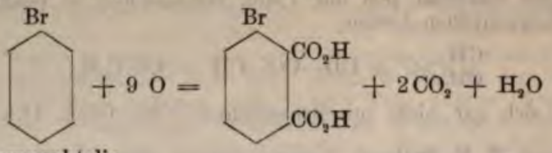
M. Ballo, Eine neue Eigenschaft des *Camphers.* Campher giebt mit Weingeist von gewisser Concentration eine flüssige Verbindung. (Ber. Chem. Ges. **14.** 334—35. 28. [14.] Febr. Pest.)

M. Moriya, Ueber den *Pfeffermünz-Campher.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 77; C.-Bl. 1881. 72.)

Hugo Schrötter, Ueber die *Oxydation von Essigsäure-Borneol-Aether.* Der Vf. hat durch Einwirkung von Chloracetyl auf Borneol den Essigsäureäther dargestellt und hierauf der oxydirenden Einwirkung von in Eisessig gelöster Chromsäure unterworfen. Er erhielt dadurch neben Kohlensäure und Campher ein bei 69° schmelzendes, bei 273,5° siedendes neues Product, $C_{12}H_{18}O_3$, das sich als Borneolacetat betrachten lässt, in dem H_2 durch O zersetzt sind und das, mit Kali verseift, neben Essigsäure einen bei 248—249° schmelzenden Körper, $C_{10}H_{16}O_2$, liefert. Dieser letztere kann als Borneol angesehen werden, in dem H_2 durch O, oder als ein Isocampher, in dem H durch OH vertreten ist; jedenfalls enthält er nur eine Hydroxylgruppe. (Wien. Anz. 1881. 72. [17.*] März. Wien, LIEBEN's Labor.)

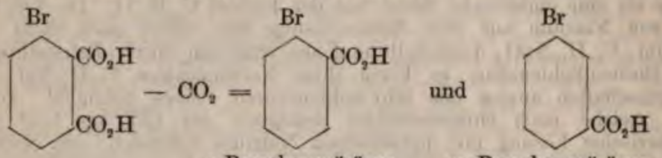
Beilstein und **Kurbatoff,** Die *Structurverhältnisse einiger Naphtalinderivate.* Vff. schlugen zur Erschliessung der Structur von Naphtalinderivaten versuchsweise einen Weg

ein, der sich aus der nachfolgenden Betrachtung ergiebt. Denkt man sich beispielsweise ein α-Derivat des Naphtalins $C_{10}H_7R$ der Oxydation unterworfen, so kann dabei $R\alpha$-Phtalsäure entstehen. Würde es gelingen, in dieser substituirten Phtalsäure die Lage der $R\alpha$-Gruppe, beziehungsweise der beiden Carboxylgruppen zu bestimmen, so wäre damit zugleich die Structur des Naphtalinderivates erschlossen:



Bromnaphtalin.

Bei der Oxydation des Bromnaphtalins entsteht Bromophtalsäure. Sowie aus Phtalsäure leicht Benzoësäure entsteht, so lässt sich auch für die Bromophtalsäure das Entstehen zweier Brombenzoësäuren (o und m) erwarten:



o-Brombenzoësäure m-Brombenzoësäure.

Diese Reactionen lassen ganz und gar die Structur der Bromophtalsäure erkennen und damit auch die des Bromnaphtalins.

Den Vffn. gelang vorläufig nur die Lösung des ersten Theiles dieser Frage: die Oxydation der Naphtalinderivate; wohingegen ein directer Uebergang von den substituirten Phtalsäuren zu substituirten Benzoësäuren nicht erzielt wurde. Dessen ungeachtet gestatten die Resultate für viele Naphtalinderivate unzweifelhafte Schlüsse über deren Structur. —

Naphtalin. Bei der Oxydation von Naphtalin mit Chromsäureanhydrid in essigsaurer Lösung entsteht nach Groves Naphtachinon. Die Vff. erhielten dabei überdies noch Phtalsäure; bei der Oxydation mit Salpetersäure sogar bis 40 p. c. der theoretischen Menge an dieser Säure. Etwas anders verhalten sich die Sulfonaphtalinsäuren. Die β-Sulfosäure oxydirt sich in neutraler wie schwefelsaurer Lösung leicht mit $KMnO_4$. Bei Anwendung von festem Permanganat mit schwefelsaurer Lösung der Sulfosäure tritt vollständige Verbrennung ein; in allen anderen Fällen ist unter den Oxydationsproducten auch Phtalsäure. Ebenso entsteht Phtalsäure aus dem Calciumsalze der β-Säure mit Chromsäure und Essigsäure, keine hingegen bei der Oxydation der freien β-Säure mit verdünnter Schwefelsäure und Chromsäureanhydrid. Im letzteren Falle scheint Naphtachinonsulfosäure zu entstehen. — α-Sulfonaphtalinsäure giebt mit Chamäleon in saurer Lösung oxydirt Phtalsäure.

α-Bromnaphtalin reagirt in essigsaurer Lösung mit CrO_3 heftig. Unter den Reactionsproducten befindet sich Phtalsäure.

α-Nitronaphtalin wird von Chamäleon sehr langsam angegriffen, langsamer noch von Chrommischung ($K_2Cr_2O_7, H_2SO_4, H_2O$). Verdünnte Salpetersäure wirkt bei 120° kaum merklich ein, erst bei 150° tritt stärkere, mit Gasentwicklung verbundene Reaction ein. Die besten Resultate liefert Chromsäureanhydrid mit Essigsäure. Als Producte wurden geringe Mengen eines indifferenten Körpers $C_8H_5NO_?$ (Nitrophtalaldehyd? Krystalle, bei 135° schmelzend; in heissem Wasser wenig, noch weniger in kaltem Wasser löslich, leicht in Alkohol, Essigsäure, C_6H_6, CS_2 und $CHCl_3$; bei der Oxydation Nitrophtalsäure liefernd, doch selbst mit CrO_3 nur sehr schwer oxydirbar, was dem Aldehydcharakter widerspricht) und Nitrophtalsäure (harte Krystalle, bei 212° schmelzend, leicht löslich in Wasser, mit Zink und Salzsäure Metamidobenzoësäure liefernd). Diese Methode der Darstellung von Nitrophtalsäure ist sehr vortheilhaft; das Entstehen isomerer Säuren, wie auch von Phtalsäure wurde dabei nicht beobachtet. Es darf somit angenommen werden, dass im Nitronaphtalin die Nitrogruppe an derselben Stelle sich befindet, wie in gewöhnlicher Nitrophtalsäure.

α-Dinitronaphtalin giebt, mit verdünnter Salpetersäure bei 150° behandelt, Dinitrobenzoësäure (identisch mit der gewöhnlichen, symmetrischen) Pikrinsäure und *Nitrophtalsäure*, die vollkommen identisch ist mit der gewöhnlichen Nitrophtalsäure; Dinitrophtal-

säure entsteht dabei nicht einmal in Spuren. Es sind also im *α*-Dinitronaphtalin die Nitrogruppen auf beide Benzolkerne vertheilt; die eine dieser Gruppen befindet sich auf der gleichen Stelle, wie in der Nitrophtalsäure (und im *α*-Nitronaphtalin).

β-Dinitronaphtalin liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure als Hauptproduct *Dinitrophtalsäure* (Schmelzp.: 226°), nebst wenig Mononitrophtalsäure (wohl von einer Verunreinigung des Dinitronaphtalins mit Mononitronaphtalin herrührend), dann gewöhnliche Dinitrobenzoë- und Pikrinsäure. Aus diesem Ergebniss erhellt, dass im *β*-Dinitronaphtalin beide Nitrogruppen einem Benzolkern angehören (entgegen der Annahme von Reverdin und Nölting). (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 136—149. Febr.)

P. Jacobson, Ueber einige *Verbindungen der β-Reihe des Naphtalins. β-Jodnaphtalin,* $C_{10}H_7J$; *Nitro-β-Acetnaphtalid,* $C_{10}H_6\begin{cases}NH(C_2H_3O)\\NO_2\end{cases}$; Nitro-*β*-Naphtol, $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$; Amido-*β*-Naphtol, $C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$. (Ber. Chem. Ges. **14**. 803—7. 11. [1.] April. Berlin.)

Friedrich Reingruber, Ueber die zwischen dem *Naphtalin und dem Acenaphten siedenden Steinkohlentheeröle.* I. *Methylnaphtalin und das angebliche Diphenyl.* — Vf. hat auf Veranlassung von Wislicenus die zwischen 220 und 270° siedende Fraction des Steinkohlentheers untersucht. Durch lange fortgesetztes Fractioniren wurde ein Oel destillirt, welches zuerst zwischen 238 und 245° siedete, durch verschiedene Behandlung aber mit Trocknungs- und Oxydationsmitteln (Chlorcalcium, Bariumoxyd, Phosphorsäureanhydrid, Chromsäuremischung, Behandlung mit Natrium zuerst in der Kälte, später in geschlossenen Röhren bei 243°) fixirte sich der Siedep. zwischen 242—243°, und die Analysen ergaben ziemlich gut stimmende Zahlen für die Formel $C_{11}H_{10}$, welche einem *Methylnaphtalin* entspricht (Dampfd. gef. 4,79, ber. 4,90). Es ist in reinem Zustande ein farbloses, schwach blau fluorescirendes Oel von schwachem, nicht unangenehmem Geruche, dessen Siedepunkt zwischen 242 und 240° liegt. Bei —18° bis —20° erstarrt es zu einer vollkommen festen, harten Masse, welche krystallinische Structur besitzt und bei etwas oberhalb —18° wieder schmilzt. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig etc. In Wasser ist es unlöslich, mit Wasserdämpfen aber verflüchtigt es sich merklich. Ein Gemisch von Methylnaphtalin und kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung bleibt selbst nach tagelangem Stehen durchaus klar. Dieser Umstand dürfte zugleich ein Kriterium für die Abwesenheit von Naphtalin sein.

Ein Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung ist bekanntlich von Fittig (**70**. 562) aus *α*-Bromnaphtalin, Jodmethyl und Natrium gewonnen worden. Dieses synthetische Methylnaphtalin stimmt, wie sich zeigen wird, in seinem chemischen Verhalten vollkommen mit dem aus Theer isolirten überein, siedet aber bei niedrigerer Temperatur und ist in einem Gemisch von Eis und Kochsalz nicht zum Erstarren zu bringen.

Methylnaphtalin	
aus *α*-Bromnaphtalin, Jodmethyl und Natrium, daher jedenfalls die *α*-Verbindung:	aus dem Theer:
Spec. Gew. bei 11,5° = 1,0287;	bei 22° auf Wasser von 4° bezogen = 1,0042.
Siedep.: 231 bis 232°;	242 bis 243°.
Bei —18°: noch flüssig;	fest.

Die Siedepunktsdifferenz von etwa 10° spricht entschieden für die Annahme, dass der aus dem Theer isolirte Kohlenwasserstoff das *β-Methylnaphtalin* ist. Dabei muss zugestanden werden, dass volle Sicherstellung seiner Constitution weitere Anhaltspunkte, wie Umwandlung in anderweitige *β*-Substitutionsprodukte des Naphtalins oder Synthese aus solchen erfordern würde. Den ersteren Weg hat Vf., wie das Folgende ergeben wird, einzuschlagen versucht, ohne jedoch zu irgend welchem Erfolg zu gelangen.

β-Methylnaphtalinsulfonsäure. — Unter tüchtigem Umschütteln wurden zu 20 g des reinen *β*-Methylnaphtalins allmälig 60 g 21 p. c. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure gegeben. Das Oel löste sich unter bedeutender Wärmeentwicklung auf und bildete nach dem Erkalten eine zähe Masse von bräunlich violetter Farbe. Zur Ueberführung in das Bariumsalz wurde das Reactionsgemisch mit viel Wasser verdünnt und die klare Lösung siedend heiss mit Bariumhydroxyd bis zum Eintritt alkalischer Reaction versetzt. Von überschüssiger Basis durch Fällen mit Kohlensäure befreit, stellt die abfiltrirte Lösung eine intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit dar, welche durch einmaliges Kochen mit Thierkohle vollständig entfärbt wurde. Sowohl beim langsamen Verdunsten, als auch beim Eindampfen schieden sich Krusten eines weissen Salzes von fast unkrystallinischem Habitus

ab, welche weder über Schwefelsäure, noch beim Erhitzen bis auf 150° an Gewicht verloren. Nach zweimaligem Umlösen war das Salz rein und ergab bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}S_2BaO_6$.

Versuche, das Bleisalz in einem für die Analyse brauchbaren Zustand darzustellen, misslangen. Das Product besass eine röthlichbraune Farbe und hatte keine constante Zusammensetzung. — Uebrigens war es dem Vf. eben so wenig möglich, die freie Säure in gewünschter Weise abzuscheiden, da dieselbe, aus dem Bariumsalz durch Schwefelsäure frei gemacht, im Exsiccator zu einem braunen Syrup eindunstete, aus welchem sich kein krystallinisches Product abscheiden liess.

Verhalten des β-Methylnaphtalins gegen Oxydationsmittel. — Während ein verdünntes Oxydationsgemisch das β-Methylnaphtalin kaum alterirt, wirken concentrirtere Lösungen solcher Gemische äusserst lebhaft darauf ein. Es entweichen dabei unter Aufschäumen stets Ströme von Kohlensäure, und die ganze Masse wird vollkommen zerstört. In keinem Falle war es möglich, aus dem Rückstande durch Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Ausschütteln mit Aether etc. irgend einen Körper zu erhalten.

Verhalten des β-Methylnaphtalins zu Salpetersäure. — Beim allmäligen Zutropfenlassen von 2 Mol. Salpetersäure (von 1,4 spec. Gewicht) zu 1 Mol. β-Methylnaphtalin trat, selbst bei starker Verdünnung mittels Eisessig, stets stürmische Reaction ein, die selbst durch Abkühlung nicht gemässigt werden konnte. Unter lebhafter Ausstossung nitroser Dämpfe bildete sich eine gelbbraune Masse von harzähnlicher Beschaffenheit. Alle Bemühungen, daraus irgend einen charakteristischen Körper zu isoliren, blieben erfolglos.

Verdünntere Salpetersäuren wirken in der Kälte fast gar nicht, beim Erwärmen dagegen unter den oben beschriebenen Erscheinungen ein. Um zu sehen, ob überhaupt, und in welchem Masse der Einfluss der Salpetersäure eine nitrirender ist, hat Vf. das harzähnliche Product mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure gekocht, dann mit Natronlauge übersättigt und zur Aufnahme der etwa entstandenen Aminbase mit Aether ausgezogen. Der ätherische Rückstand wurde sodann behufs Ueberführung in die Diazoverbindung in der Kälte mit Salzsäure und etwas salpetrigsaurem Kalium versetzt und nach einiger Zeit zu einer alkalischen Phenollösung gegossen. Dabei trat nur äusserst schwache Rothfärbung ein: ein Zeichen, dass im Reactionsgemisch nur Spuren eines Nitrokörpers enthalten sein konnten.

Auch Brom wirkt sehr energisch auf β-Methylnaphtalin und bildet unter Entwicklung von Bromwasserstoff Substitutionsproducte von theeriger Beschaffenheit, aus welchen sich auf keine Weise irgend ein reiner Stoff isoliren liess.

Zu einer gründlichen Untersuchung der oben beschriebenen Reactionsverhältnisse des β-Methylnaphtalins reichten die Quantitäten des dem Vf. zu Gebote stehenden Materials nicht aus, die Reinigung des Kohlenwasserstoffs, an der sehr viel lag, hatte den grössten Theil der Oele gekostet. Uebrigens hat Fittig's Untersuchung (a. a. O.) des synthetisch dargestellten Methylnaphtalins wesentlich dieselben negativen Resultate ergeben. Es gelang auch ihm nur, das Bariumsalz der Monosulfonsäure, ebenfalls eine unkrystallinische Substanz, darzustellen. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs bildete sich nur Kohlensäure und Wasser, beim Nitriren ein dickflüssiges braunes Oel, dem keine reine Substanz entzogen werden konnte. Auch das Bromsubstitutionsproduct konnte er nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustand erhalten.

Weitaus der überwiegende Theil des dieser Arbeit zu Grunde liegenden Ausgangsmaterials bestand, wie sich schliesslich herausgestellt hat, aus festen Massen, deren Löslichkeit in den geringen Oelmengen nur mit derjenigen des Chlorcalciums in Wasser verglichen werden kann. Die Schwierigkeiten ihrer absoluten Entfernung aus den Oelen konnten nur durch die Mithülfe der strengen Kälte des Winters 1879/80 überwunden werden. Eine nähere Untersuchung der Rückstände ergab zwar keine neuen Körper, dagegen einige recht interessante Thatsachen. So fand Vf. das Naphtalin in den Fractionen bis gegen 253° hinauf vertreten. Es schied sich dasselbe bei grosser Kälte als schleimige Masse ab, deren Siedepunkt oft bis 260° hinaufreichte. Anfangs glaubte er, in den bei 254° siedenden Theilen nach dem von Büchner beschriebenen Vorgange in der That *Diphenyl* zu finden, und war beinahe von dessen Gegenwart überzeugt, als eine Probe dieser Fraction nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol genau den für Diphenyl charakteristischen Schmelzpunkt 71° zeigte und denselben auch beim zweiten Umkrystallisiren beibehielt. Er hatte sich jedoch getäuscht. Wurde der Körper in viel Alkohol aufgenommen und dann stehen gelassen, so schieden sich mit der Zeit die prächtigsten, für Naphtalin so charakteristischen, schuppenförmigen Krystalle aus, die überdies ganz genau bei 79,2° schmolzen.

Von 250° an begannen die Ausscheidungen des Acenaphtens, bei ruhigem Stehen in platten, harten Tafeln, bei rascher Abkühlung dagegen in spiessigen Krystallen. Die Gesammtausbeute an reinem Acenaphten betrug 600 bis 700 g. Die dem rohen Ace-

naphten beigemengten höher siedenden Kohlenwasserstoffe beschränken sich auf wenige Gramm. (LIEB. Ann. **206.** 367—380. 9. Febr. Würzburg.)

F. R. Japp und **N. H. J. Miller,** Ueber die *Einwirkung von Benzoësäure auf Naphtochinon.* Wird Naphtochinon mit Benzoësäure auf 160° erhitzt, so erstarrt die geschmolzene Masse fast ganz durch Ausscheiden kleiner Krystallnadeln; während der Reaction entweicht Wasser. Das Product wird durch Kochen mit Alkohol (um die überschüssige Benzoësäure zu entfernen), dann mit Anilin und schliesslich wieder mit Alkohol gereinigt. Die neue Verbindung besteht aus baumförmig verästelten, mikroskopischen Nadeln, welche über 360° schmelzen und in allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Analyse ergab die Formel C_9H_4O und demnach kann die Bildung durch die Gleichung:

$$2C_{10}H_6O_2 + C_7H_6O_2 = C_{27}H_{12}O_3 + 3H_2O$$

ausgedrückt werden. Der Körper ist ausserordentlich beständig. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung entsteht Phtalsäure, aber keine Benzoësäure. Die Vff. fanden ferner, dass das Naphtochinon auch auf andere einbasische oder zweibasische Säuren einwirkt und ähnliche Verbindungen giebt. (Chem. N. **43.** 141. 25. [14.] März. London. Chem. Soc.)

Carl Cosiner, Ueber Derivate des *β-Naphtylamins.* Formo-β-Naphtalid, Benzoyl-β-Naphtalid, Bromacet-β-Naphtalid, Brom-β-Naphtylamin, β-Naphtylacetnaphtalid, β-Naphtylurethan, Mono-β-Naphtylthioharnstoff, Di-β-Naphtylsulfoharnstoff, β-Naphtylsenföl, β-Naphtylsulfurethan, Mono-β-Naphtylharnstoff. (Ber. Chem. Ges. **14.** 58—63. 24. Januar. [29. Dec. 1880.])

J. H. Stebbins, Ueber einige *neue Azoverbindungen.* (Vergl. **80.** 147. 308. 343.) Vf. beschreibt einige neue Farbstoffe, welche er in den letztvergangenen Monaten erhalten hat. 1. Der erste ist das *Orange* Nr. 3, erhalten durch Diazotirung von Metanitranilin und Verbindung eines Moleküls des Diazokörpers mit einem Molekül von β-Naphtoldisulfosäure in alkalischer Lösung. Durch Salz wird der Farbstoff als gelber Teig niedergeschlagen, welcher löslich in Wasser ist und Wolle in einem sauren Bade orange färbt. Die Formel ist:

$$C_6H_3—(NO_2)^3—N^1 = N—\beta C_{10}H_4(NaSO_3)_2OH.$$

2. Die nächste Verbindung ist *Orange* Nr. 4, erhalten durch Verbindung gleicher Moleküle von p-Diazosulfoxylol und Resorcin in alkalischer Lösung. Salzsäure fällt die freie Säure als einen rothen Teig, welcher löslich in Wasser ist und Wolle in saurem Bade mit schöner Goldfarbe färbt. Die Formel des Körpers ist:

$$C_6H_2(CH_3)_2(HSO_3)^4—N^1 = N—C_5H_3(OH)_2.$$

3. p-Azosulfoxylnaphtalin-α-Sulfoxylphenol:

$$C_{10}H_6(HSO_3)^4—N^1 = N—\alpha C_6H_3(HSO_3)(OH),$$

wird bereitet durch Verbindung gleicher Moleküle von Diazonaphtionsäure und Sulfophenolsäure in alkalischer Lösung. Das Natronsalz fällt aus der Lösung der freien Säure durch Zusatz von Natriumchlorid als ein gelbbrauner Teig, der löslich in Wasser ist. 4. p-Azodimethylsulfoxylbenzol-α-Naphtol:

$$C_6H_2(CH_3)_2(HSO_3)^1—N^4 = N—\alpha C_{10}H_6OH,$$

ein brauner Farbstoff, wird erhalten durch Verbindung von p-Diazosulfoxylol mit einer alkalischen Lösung von α-Naphtol; er wird durch Salzsäure daraus als ein in Wasser unlöslicher, flockiger Niederschlag gefällt. 5. p-Diazosulfoxyl-β-Naphtol:

$$C_6H_2(CH_3)_2(HSO_3)^4—N^1 = N—\beta C_{10}H_6OH,$$

entsteht als scharlachrother Niederschlag, wenn man gleiche Moleküle von p-Diazosulfoxylol und β-Naphtol mit einander in alkalischer Lösung mischt. Der Vf. beschreibt das Natrium- und das Silbersalz dieses Körpers. 6. m-Azonitrobenzol-α-Naphtol:

$$C_6H_4(NO_2)^3—N^1 = N—\alpha C_{10}H_6OH,$$

wird durch Behandlung von Diazo-m-Nitrobenzol mit einer alkalischen Lösung von α-Naphtol als rothbrauner, in Wasser löslicher Körper erhalten. 7. p-Azosulfoxylolxylol-β-Phenanthrol:

$$C_6H_2(CH_3)_2(HSO_3)^4—N^1 = N—\beta C_{14}H_8OH,$$

bildet sich bei der Behandlung von p-Diazosulfoxylol mit einer alkalischen Lösung von β-Phenanthrol. 8. p-Azosulfoxylolxylol-α-Dibromnaphtol:

$$C_6H_2(CH_3)_2(HSO_3)^4—N^1 = N—\alpha C_{10}H_4(Br_2)OH,$$

entsteht durch Erhitzen von einem Molekül p-Diazosulfoxyl mit einem Molekül von α-Dibromnaphtol in alkalischer Lösung; löslich in Wasser. 9. Azodinitrooxybenzolparamidosulfoxylnaphtalin, wird durch Verbindung gleicher Moleküle von Diazodinitrophenol mit einer alkalischen Lösung von Naphtionsäure erhalten. 10. p-Azosulfoxylnaphtalin-β-Naphtoldisulfosäure:

$$C_{10}H_6(HSO_3)—N = N—\beta C_{10}H_4(HSO_3)_2OH,$$

entsteht bei der Einwirkung gleicher Moleküle von Diazonaphtionsäure und β-Naphtoldisulfosäure als carminrother, in Wasser löslicher Farbstoff. (Chem. News **43.** 58. Febr.)

C. Graebe und **J. Walter,** Ueber *Picen.* Im Anschlusse an die Arbeit über den aus dem Braunkohlentheer erhaltenen neuen Kohlenwasserstoff (**80.** 819) theilen die Vff. einige neue Beobachtungen über denselben Körper mit. Das zur Untersuchung benutzte Material entstammte dem californischen Petroleum, erwies sich aber als identisch mit jenem. Nach den Analysen des Kohlenwasserstoffes und des Chinons kann es zweifelhaft bleiben, ob die Formel $C_{21}H_{14}$ oder $C_{22}H_{14}$ zu wählen ist. Der Siedepunkt wurde zwischen 518—520° gefunden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 175—78. 14. Febr. [26. Jan.] Genf.)

C. Liebermann und **G. Tobias,** Ueber die *Synthese der Homologen des Anthracens.* Amylanthracen, $C_{14}H_9.C_5H_{11}$, und dessen Brom- und Chlorsubstitutionsproducte. Amylhydroanthranol, $C_{19}H_{22}O$; Butylhydroanthranol und Butylanthracen, $C_{14}H_9.C_4H_9$; Aethylanthracen, $C_{14}H_9.C_2H_5$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 795—803. 11. [1.] April. Berlin.)

Hugo R. v. Perger, Ueber die Bildung von *Dihydroanthranol und Anthracen aus Anthrachinon.* Durch Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Anthrachinon wurde ein Product erhalten, welches die Reihe der aus dem Anthrachinon durch Reduction entstehenden und bis jetzt bekannten Körper (Oxanthranol, $C_{14}H_{10}O_2$, Anthranol, $C_{14}H_{10}O$, und Anthracendihydrür, $C_{14}H_{12}$) ergänzt: nämlich das Dihydroanthranol, $C_{14}H_{12}O$, welches in durchscheinenden, seideglänzenden, bei 76° schmelzenden Nadeln krystallisirt, in kochendem Wasser löslich ist, aber dadurch leicht zersetzt wird, indem es unter Wasserabspaltung einfach in Anthracen übergeht; dieselbe Zersetzung tritt übrigens auch schon durch Liegen an trockner Luft, durch Kochen mit absolutem Alkohol, Essigsäuse etc. ein. Mit Kali geschmolzen, geht es unter Gelbfärben der Lösung in Anthranol über: $C_{14}H_{12}O—H_2 = C_{14}H_{10}O$. Die Versuche, ein Acetylderivat zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat, indem sich die Substanz mit Acetylchlorid unter schwachem Erwärmen und Bildung von chemisch reinem Anthracen zersetzt. Durch Einwirkung von Brom auf die Lösung des Dihydroanthranols in Schwefelkohlenstoff wurde eine krystallinische Bromverbindung von der Formel $C_{14}H_8Br_2$ erhalten, welche identisch mit dem von C. Gräbe und C. Liebermann erzeugten *Dibromanthracen* ist. (Journ. prakt. Chem. **23.** 137—46. Ende Jan. [10. Dec. 1880.] Reichenberg.)

F. R. Japp und **E. Wilcock,** Ueber die *Einwirkung von Aldehyden auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Ammoniak.* In einer früheren Mittheilung haben die Vff. die Darstellung eines Benzenylamidophenanthrols durch Einwirkung von blausäurehaltigem Benzaldehyd auf Phenanthrenchinon beschrieben. Dieselbe Verbindung kann mit grösserer Leichtigkeit erhalten werden, wenn man Phenanthrenchinon, Benzaldehyd und wässeriges Ammoniak auf 100° in einer offenen Flasche im Wasserbade erhitzt. Die Substanz krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, bei 202° schmelzenden Nadeln. Analoge Verbindungen wurden erhalten durch Anwendung von Cuminaldehyd und Furfuraldehyd; aber ein Acetaldehyd zeigte keine Wirkung. Wurde dagegen Phenanthrenchinon mit Ammoniakaldehyd erhitzt, so entstand ein Product, welches bis jetzt noch nicht gereinigt werden konnte. Durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenanthrenchinon erhielt man die Verbindung $C_{21}H_{14}N_2O$. (Chem. News **43.** 141. 25. [17.] März. London, Chem. Soc.)

C. Liebermann, Ueber die *Alkyloxanthranole.* Neuere Untersuchungen (siehe die folgenden Referate) führen den Vf. jetzt zu der Ansicht, dass den Alkyloxanthranolen, von denen er im vorigen Jahre das Aethyl- und Amyloxanthranol beschrieben hat (**80.** 706), die allgemeine Formel $C_6H_4<^{CH-CR}_{CO}>C_6H_4$ zukommt, wonach sie in eine Reihe mit dem Phenyloxanthranol von Baeyer (**80.** 345) gehören, mit dem sie auch die grösste Aehnlichkeit zeigen. Trotzdem bleiben noch manche Fragen bezüglich der Bildung und Constitution dieser Verbindungen offen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 452—55. 14. März. [28. Febr.] Berlin.)

C. Liebermann und **L. Landshoff,** Ueber die Abkömmlinge des *Aethyl-, Amyl- und Methyloxanthranols.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 455—62. 14. März. [28. Febr.] Berlin.)

C. Liebermann und **Walder,** Ueber das *Butyloxanthranol und seine Derivate.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 462—63. 14. März.)

S. E. Simon, *Ueber Dinitrooxyanthrachinon,* $C_{14}H_5(NO_2)_2(OH)O_2$, *und dessen K-, Ag-, Cu- und Ag-Verbindung.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 464—67. 14. März.)

C. Liebermann und **L. Landshoff**, Ueber das Verhalten des Anthracendihydrürs und des *Aethylanthradihydrürs* gegen Salpetersäure. Nachdem Liebermann und Lindemann (**80.** 705) durch Einwirkung von nitrosen Dämpfen eine Reihe eigenthümlicher neuer Verbindungen aufgefunden, haben die Vff. jetzt das Anthracendihydrür uud das Derivat desselben mit gleichem Erfolge einer ähnlichen Behandlung unterworfen, doch nicht durch Einleiten nitroser Dämpfe in die Eisessiglösung, sondern auf einfachere Weise durch Zusammenbringen der Kohlenwasserstoffe mit Eisessig und Salpetersäure. Unter Anwendung von Anthracendihydrür wurde eine mit dem Untersalpetersäureanthracen (a. a. O.) gleich zusammengesetzte, doch damit nur isomere Verbindung, das Hydroanthracennitrit, $C_6H_4<{CH_2 \atop C(ONO)_2}>C_6H_4$, erhalten, welches durch Kochen mit Kali in die unlösliche *Nitroverbindung des Nitrosoanthracens*, $C_6H_4<{CO \atop C(NO_2)(NO)}>C_6H_4$, übergeht; daneben bildet sich noch ein in Kali lösliches Product, welches durch Säuren in rothen Flocken gefällt wird und *Nitrosooxanthranol*, $C_6H_4<{CO \atop C(OH)NO}>C_6H_4$, ist. Die Vff. erwähnten hierbei, dass die Lösung des Anthracendihydrürs in salpetersäurehaltigem Eisessig nach Abscheidung des Hydroanthracennitrites bei längerem Stehen Krystalle von Dinitroanthron, $C_{14}H_8N_2O_5$, giebt.

Das Aethylanthradihydrür giebt bei der gleichen Behandlung *Aethylanthrahydrürnitrit*, $C_{14}H_8(C_2H_5)(NO_2)_2$. Dabei wurde ferner erhalten das Aethylnitroanthron,

$$C_6H_4<{CO \atop C(ONO)C_2H_5}>C_6H_4.$$

(Ber. Chem. Ges. **14.** 467—75. 14. März. Berlin.)

Joh. Hertel, *Versuche über die Darstellung und Constitution des Colchicins* und über die Beziehungen desselben zum Colchiceïn und einigen anderen Zersetzungsproducten. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 245—55. 5. April; wird fortgesetzt.)

Hugo Schiff, *Spaltung von Glykosiden durch Ueberhitzung.* Aesculin spaltet sich dabei in Aesculetin und Glykosan. Phlorizin in Phloretin und Glykosan. Arbutin erleidet keine Zersetzung. Salicin spaltet in Saliretin und Glykosan. Helicin giebt Salicylaldehyd. (Ber. Chem. Ges. **14.** 302—4. 28. [10.] Febr. Florenz.)

Hugo Schiff, Ueber eine Modification des *Helicins*. (Ber. Chem. Ges. **14.** 317—19. 28. [10.] Febr. Florenz.)

C. R. A. Wright und **E. H. Rennie**, Ueber die süss schmeckende Substanz in den Blättern von *Smilax glycophylla*. Der wässerige Extract der Blätter wird zuerst mit Alkohol behandelt, um die Eiweisskörper zu fällen, dann filtrirt, mit Alkohol abdestillirt und der Rückstand zwei- oder dreimal mit Aether geschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Abdampfen eine gelbe krystallinische Masse, welche leicht löslich in siedendem Wasser war, und bei der Analyse die Formel $C_{13}H_{14}O_6 + 2—3H_2O$ ergab; das Molekulargewicht konnte nicht bestimmt werden. Durch Schmelzen mit Kali bei 250°, Ansäuren etc., wurde eine bei 127—128° schmelzende Säure $C_9H_{10}O_3$ erhalten, welche mit Eisenchlorid keine Farbenreaction und beim Erhitzen mit Natronkalk einen phenolartigen Geruch gab. Da hiernach die aus den Smilaxblättern extrahirte Substanz weder bestimmte Unterschiede von dem activen Princip der Sarsaparilla und von dem Glycyrrhizin besitzt, so schlagen die Vff. vorläufig den Namen *Glycyphyllin* für dieselbe vor. (Chem. N. **43.** 142. 25. [17.] März. London. Chem. Soc.)

C. Liebermann und **H. Mastbaum**, *Nachtrag zum Aesculetin.* In Bezug auf die von Tiemann angeregte Frage, ob das Aesculetin ein Oxyumbelliferon,

$$C_6H_2(OH)_2<{O—CO \atop CH=CH},$$

sei, war es erwünscht, für das kürzlich von Liebermann und Knietsch (**80.** 706) beschriebene Tribromäsculetin mit noch grösserer Sicherheit als dies bis jetzt geschehen war, festzustellen, dass die drei Bromatome wasserstoffsubstituirend, und nicht etwa zwei derselben durch Addition aufgenommen seien. Zu diesem Zwecke wurde der Versuch so ausgeführt, dass man bei der Einwirkung einer bekannten Menge von Brom auf Aesculetin den Verbrauch des Broms, und zugleich die Menge der gebildeten Bromwasserstoffsäure bestimmen konnte. Es ergab sich mit Bestimmtheit, dass alle drei Bromatome substituirend wirken nach der Gleichung:

$$C_9H_6O_4 + 3Br_2 = 3HBr + C_9H_3BrO_4,$$

wonach des Aesculetin auch nicht das geringste Additionsvermögen für Brom besitzt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 475—78. 14. März. Berlin.)

J. Stenhouse und **C. E. Groves,** Ueber *Usninsäure* und einige Zersetzungsproducte derselben. Reine Usninsäure wird aus der rohen, welche man durch Behandlung von Usnea barbata mit Kalk und Wasser gewinnt erhalten, indem man letztere zuerst in eine unlösliche basische Verbindung verwandelt. Diese wird hierauf gewaschen, durch kochende Salzsäure zersetzt, der Niederschlag gesammelt, gewaschen und mit einem reichlichen Ueberschusse von Natriumdicarbonat versetzt, wodurch fast reines usninsaures Natron gefällt wird. Letzteres wird durch wiederholte Lösung und Fällung gereinigt, dann in warmem wässerigen Alkohol, welcher Natron enthielt, gelöst, und diese Lösung mit Essig- oder Salzsäure versetzt. Hierauf krystallisirt reine Usninsäure aus. Wird reines Natriumusnat mit einer verdünnten Lösung von Natriumdicarbonat einige Stunden gekocht, bei Ausschluss der Luft, so erhält man eine gelbe Lösung, welche beim Stehen an der Luft schwarz wird. Wird 1 Thl. Usninsäure in 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung drei Stunden lang auf 60° erhitzt, dann abgekühlt und in 15 Thln. Wasser ausgegossen, so entsteht ein flockiger Niederschlag von *Usnolsäure* $C_{27}H_{24}O_{10}$. Diese krystallisirt nach gehöriger Reinigung aus heissem Alkohol in kleinen gelben Prismen, die unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, leicht löslich in verdünnten Alkalien sind. Die Entstehung dieser Substanz aus Usninsäure veranlasst die Vff. der letzteren die Formel $C_{54}H_{50}O_{21}$ zu geben, welche gut mit den analytischen Daten übereinstimmt. Das Molekulargewicht der Usnolsäure konnte nicht bestimmt werden. (Chem. N. **43.** 142. 25. [17.] März. London. Chem. Soc.)

E. v. Brücke, Ueber eine *unkrystallisirbare Säure*, die durch Oxydation mit Kaliumhypermanganat *aus Eiweiss* erhalten wird. (Monatsh. f. Chem. **2.** 23—28 und 122—25. Januar; C.-Bl. 1881. 162.)

Olof Hammarsten, Ueber *Dihydrocholalsäure*, ein neues Oxydationsproduct der *Cholalsäure*. Dieselbe wurde durch Oxydation der letzteren mittels Chromsäure erhalten; ihre Formel ist $C_{25}H_{36}O_5$. Dargestellt wurde das: K-, Na-, Ba-, Ca-, Cu-, Pb- und Ag-Salz, sowie der Aethyl- und der Methyläther. Die Formel der neuen Säure nöthigt zur Annahme der Formel $C_{25}H_{40}O_5$, welche Mulder und Latschinoff der Cholalsäure geben. Mit Natriumamalgam wurde eine in grossen dünnen Blättchen krystallisirende noch nicht näher untersuchte Säure erhalten; mit Chromsäure und Permanganat scheinen weitere krystallisirende Oxydationsproducte gewonnen werden zu können; eines davon, eine Säure $C_{24}H_{34}O_6$ wurde erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 71—76. 24. Jan. [Dec. 1880] Upsala.)

A. Spiegel, Synthese der *Tropasäure aus Acetophenon*. Ladenburg gelangte bei seinen Versuchen, durch Anlagerung von Blausäure an Acetophenon Tropasäure zu erzeugen, zu keinem Resultate, doch gewann er dieselbe später in Verbindung mit Rügheimer aus Dichloräthylbenzol. Dem Vf. ist auch die erste Synthese gelungen, indem er statt freier, nascirende Blausäure anwendete. Ein Molekül Cyankalium wurde mit einem Molekül Acetophenon und einem Molekül Chlorwasserstoff behandelt, wobei das *Acetophenoncyanhydrin* gewonnen wurde. Dieses ging durch Einwirkung von bei 0° gesättigter Salzsäure unter Erwärmung auf 130° in Chlorhydratropasäure über, welche farblose, glänzende bei 88—89° schmelzende Prismen bildet, und die sich mit der von Ladenburg aus Tropasäure und Phosphorchlorid erhaltenen als identisch erwies. Endlich erhielt man durch Kochen derselben mit Natronlauge unter Salzsäureabspaltung Atropasäure, und daneben geringe Mengen von Isatropasäure; jene gab mit Natriumamalgam Hydratropasäure.

Auf analoge Weise erhielt der Vf. durch Einwirkung von *nascirender Blausäure auf Bittermandelöl* das *Nitril der Mandelsäure*, das mit Vortheil als Ausgangsmaterial bei der Darstellung von Mandelsäure, Phenylchloressigsäure und Phenylessigsäure benutzt werden kann. Endlich fand Vf., dass sich nascirende Blausäure sehr leicht an *Phenylglyoxylsäure* anlagert, wodurch die Darstellung der *Phenyltartronsäure* und der *Phenylmalonsäure* möglich wird. (Ber. Chem. Ges. **14.** 235—40. 14. Febr. [31. Jan.] München.)

K. Kraut und **G. Merling,** *Additionsproducte der Atropasäure*. Die Vff. theilen, veranlasst durch die Notiz von Spiegel (s. o.), ihre Versuche über die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure auf Atropasäure mit. Sie haben gefunden: 1. dass die Atropasäure bei gewöhnlicher Temperatur und vollständiger bei 100° 1 Molekül Chlorwasserstoff addirt, und dabei eine wohl charakterisirte Chlorhydratropasäure erzeugt, welche beim Kochen mit kohlensaurem Alkali als Hauptproduct Tropasäure bildet, also einerlei ist mit der von Spiegel aus Acetophenon dargestellten Säure; 2. dass beim Erhitzen von Atropasäure mit Salzsäure auf 140° die anfangs gebildete Chlorhydratropasäure theilweise wieder zerstört wird, ohne Atropasäure zu regeneriren. Ferner haben sie 3. festgestellt, dass Atropasäure bei 100° mit rauchender Bromwasserstoffsäure in Berührung eine von der Fittig'schen verschiedene Bromhydratropasäure bildet, welche wie Chlorhydratropasäure, mag diese bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur dargestellt sein, mit kohlensaurem Alkali Tropasäure erzeugt. Dabei treten auch kleine Mengen Styrol auf, ebenso wie bei der gleichen Zersetzung der Hydrochloratropasäure durch Alka-

lien oder durch Ammoniak. Dass die Bromhydratropasäure der Vff. denselben Schmelzpunkt wie FITTIG's Säure zeigt, dass sie mit Ammoniak in eine Amidosäure übergeht, welche ebenfalls wie FITTIG's Amidohydratropasäure bei 169—170° schmilzt, kann als eine Zufälligkeit gedeutet werden. Aber wahrscheinlicher gehen hier Umlagerungen vor sich. Welcher Art dieselben sind, wird sich entscheiden, wenn man die geschmolzenen Bromhydratropasäuren der Einwirkung des kohlensauren Alkalis unterwirft, und wenn man aus der oder den Amidohydratropasäuren durch salpetrige Säure die Oxysäure regenerirt, eine Arbeit, mit welcher die Vff. beschäftigt sind.

Endlich bemerken sie noch, dass auch die Zimmtsäure, entgegen den früheren Beobachtungen Salzsäure zu addiren vermag. Es soll hier untersucht werden, ob die bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Chlor- und Bromhydrozimmtsäuren dieselben oder verschiedene Phenylmilchsäuren und Amidosäuren liefern. (Ber. Chem. Ges. **14.** 330—32. 28. [18.] Febr. Hannover.)

A. Legler, Ueber die sogen. *Aether- oder Lampensäure.* Vf. schliesst aus seinen Versuchen, dass die von KINGZETT (S. 34) erwähnte, beim Ozonisiren des Terpentinöles gebildete Substanz, welche Wasser leicht in Wasserstoffsuperoxyd umzuwandeln vermag, nichts anderes ist, als die sogen. Aether- oder Lampensäure, welche man bisher der Hauptsache nach für ein wässeriges Gemisch von Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyd und Acetal hielt, und der noch eine besondere Substanz beigemischt sei, die seitens verschiedener Bearbeiter theils als ein harzartiger Körper, theils als Aldehydsäure, theils als eine dem Wasserstoffsuperoxyd isomere Verbindung aufgefasst wurde. Vf. ist zu der Ueberzeugung gelangt, dass diese Säure, welche sich bekanntlich in reichlicher Menge bildet, sobald Aetherdampf mit Luft gemengt über glühendes Platin streicht, kein Gemenge, sondern eine bestimmte chemische Verbindung ist, die beim Behandeln mit verschiedenen Agentien nach ganz verschiedenen Richtungen hin zerfällt, in verdünnter wässeriger Lösung aber ziemlich haltbar ist. Vf. giebt ferner an, dass dieser Körper unter Umständen in prachtvollen, zolllangen Nadeln krystallisiren könne und in dieser Form sehr beständig sei. (Ber. Chem. Ges. **14.** 602—4. 28. [4.] März. Dresden.)

L. Rügheimer, Ueber *Aethylatrolactinsäure.* Bei der Synthese der Tropasäure (LADENBURG und RÜGHEIMER, S. 54) wurde bei der Zersetzung des Einwirkungsproductes von Cyankalium auf Dichloräthylbenzol mit Barytwasser eine Säure erhalten, welche durch concentrirte Salzsäure in Atropasäure überging. Vf. hat dieselbe jetzt als Aethylatrolactinsäure charakterisirt, indem er ihre Identität mit der aus Bromhydratropasäure gewonnenen nachwies.

Vf. knüpft hieran Bemerkungen über die Abhandlung von SPIEGEL (S. 366). (Ber. Chem. Ges. **14.** 446—49. 14. [5.] März. Kiel.)

E. Jahns, Ueber *Strychninhydrat.* Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Strychnos-Alkaloïde hatte SCHÜTZENBERGER (**58.** 677 und 684) aus seinen Beobachtungen den Schluss gezogen, dass die als Strychnin bezeichnete Base ein Gemenge von drei Alkaloïden sei, von einander verschieden durch den Kohlenstoffgehalt, die Löslichkeit in Wasser und die Krystallform. Beim Fällen einer verdünnten Lösung von salzsaurem Strychnin mit Ammoniak sollten sich in der ersten halben Minute lange feine Nadeln einer Base mit 21 At. Kohlenstoff absetzen, darauf nach einer Viertelstunde Octaëder einer Base mit 20 At. Kohlenstoff. Zahlreiche Untersuchungen über Strychnin und dessen Salze haben das irrthümliche der SCHÜTZENBERGER'schen Ansicht dargethan, ohne dass jedoch bis jetzt eine Erklärung für das gleichzeitige Auftreten nadelförmiger und octaëdrischer Strychninkrystalle bei dem eben angeführten Versuche geliefert wäre. Wenn die kalte verdünnte Auflösung eines Strychninsalzes (1 : 200) mit Ammoniak versetzt wird, so beginnt nach wenigen Secunden die Ausscheidung langer, zarter, vierseitiger Prismen, die an den Enden durch je eine gerade Fläche rechtwinkelig abgeschnitten erscheinen. Werden die Krystalle abfiltrirt und durch Pressen von dem grössten Theile der Flüssigkeit befreit, so findet eine Umlagerung statt, aus den Säulen bilden sich rhombische Octaëder, vereinzelt auch kurze rhombische Prismen, so dass sich nach kurzer Zeit keine Spur mehr von den ursprünglichen Krystallen vorfindet. Diese Umwandlung geht um so schneller vor sich, je dichter die noch feuchten Krystalle zusammengedrückt liegen, sie schreitet, einmal begonnen, so rasch vorwärts, dass sich der Vorgang recht gut unter dem Mikroskop verfolgen lässt. Man beobachtet dabei, dass die Octaëder zuerst an denjenigen Stellen entstehen, an welchen die Krystalle etwas gehäuft liegen, isolirte Prismen halten sich länger unverändert, unterliegen aber zuletzt ebenfalls dieser Umänderung. Die sich beim Trocknen nicht verändernden octaädrischen Krystalle sind wasserfrei.

Beim Fällen der siedend heissen, ebenso verdünnten Auflösung eines Strychninsalzes mit Ammoniak werden dagegen jene unbeständigen Krystalle nicht erhalten, sondern das Strychnin scheidet sich in unveränderlichen Prismen aus, die den aus kalter Lösung erhaltenen zwar ähnlich sehen, sich aber dadurch von denselben unterscheiden, dass sie an

den Enden durch je zwei (seltener vier) schiefe Flächen zugespitzt erscheinen, ausserdem auch derber und kürzer sind. Nach dem Trocknen, bei dem sie keine Veränderung erleiden, erweisen sie sich als wasserfrei. In Krystalle derselben Form und Beschaffenheit werden auch die kalt gefällten Prismen sofort umgewandelt, wenn die Flüssigkeit, in der sie entstanden sind, mit ihnen zum Sieden erhitzt wird.

Aus diesen Versuchen muss geschlossen werden, dass das Strychnin, wenn es in der Kälte aus seinen Salzlösungen gefällt wird, sich anfangs als ein Hydrat ausscheidet, das aber alsbald unter Abgabe des Wassers in Krystalle des wasserfreien Alkaloïdes übergeht; höhere Temperatur beschleunigt diesen Vorgang. Leider hat es wegen der Unbeständigkeit des Hydrates auf keine Weise gelingen wollen, den directen Nachweis für den Wassergehalt desselben zu erbringen und eine Bestimmung des letzteren auszuführen, allein die beobachteten Erscheinungen lassen kaum eine andere Deutung zu. Dimorphismus des wasserfreien Strychnins anzunehmen, dürfte jedenfalls weniger berechtigt sein.

Es erklärt sich hiernach die von Schützenberger mitgetheilte Beobachtung leicht. Die sich zuerst ausscheidenden langen dünnen Prismen von Strychninhydrat wurden von ihm beseitigt, bevor die Fällung vollendet war, so dass die Flüssigkeit noch weiter Strychninhydrat absetzte, das nun aber beim Stehen sehr bald in wasserfreie octaëdrische Krystalle überging. Beide Krystallformen gehören aber derselben Base an. Es kann angesichts der unter den Augen des Beobachters sich vollziehenden Umwandlung der einen Form in die andere fast überflüssig erscheinen, die weitere Angabe von Schützenberger betreffs des verschiedenen Kohlenstoffgehaltes zu widerlegen und den Nachweis zu liefern, dass die octaëdrischen Krystalle eben nichts anderes als wasserfreies Strychnin sind, in der Zusammensetzung nicht verschieden von der gewöhnlichen prismatischen Form desselben. Eine Vergleichung der Platin- und Gold-Doppelchloride hat denn auch, wie vorauszusehen war, nicht den geringsten Unterschied hervortreten lassen. (Arch. Pharm. [3.] **18.** 185—87. Ende März. [Dec. 1880.] Göttingen.)

Imprägniren des Holzes mit Kalk. Das zu imprägnirende Holz wird in einem entsprechend grossen Behälter aufgeschlichtet und neben alle Lagen gebrannter Kalk gegeben, welcher allmälig mit Wasser gelöscht wird. Grubenholz bleibt etwa eine Woche in dem Behälter, bis es durchaus imprägnirt ist, anderes Holz benöthigt je nach seiner Dicke mehr oder weniger Zeit. Das auf diese Weise behandelte Holz gewinnt beträchtlich an Dauer und Härte und es wird behauptet, dass es niemals faul wird. Imprägnirtes Buchenholz wurde für Hammerstiele etc. in Eisenwerken verwendet; es hatte die Härte der Eiche, dauerte mindestens eben so lange wie dieses und hatte von seinen vortheilhaften Eigenschaften keine verloren. — Es wäre doch zu empfehlen, diese einfache Imprägnation mehrerenorts zu versuchen; wir bitten um die Mittheilung der gewonnenen Erfahrungsresultate. (Oesterr. Ztschr. **29.** 165. März.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 24. **Chemisches Central-Blatt.** 15. Juni 1881.

Erscheint wochentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Emil Fischer, Ueber *o-Hydrazinzimmtsäure.* Nach den Untersuchungen von BAEYER scheint die innere Anhydridbildung bei den aromatischen Orthoamidosäuren nur dann stattzufinden, wenn der zu bildende stickstoffhaltige Ring, wie beim Oxindol oder Carbostyril, 5 oder 6 Glieder enthält. Eine weitere Stütze erhielt diese Ansicht durch die von dem Vf. vor einiger Zeit gemachte Beobachtung, dass die Orthohydrazinbenzoësäure zum Unterschiede von der Anthranilsäure sehr leicht ein inneres Anhydrid bildet, welches unzweifelhaft die Formel $C_6H_4<{CO \atop NH}>NH$ besitzt und mithin ebenfalls einen aus 5 Atomen bestehenden Seitenring enthält.

Nach diesen Resultaten schien es dem Vf. für die Erkenntniss des Gesetzes jener Anhydridbildung von grosser Wichtigkeit, das Verhalten der Orthohydrazinzimmtsäure kennen zu lernen.

Die Anhydridbildung kann hier in verschiedener Weise stattfinden, je nachdem die Carboxylgruppe mit dem ersten oder zweiten Stickstoffe der Hydrazinkette in Bindung tritt.

In dem einen Falle würde der stickstoffhaltige Seitenring sechs, im anderen Falle sieben Glieder enthalten.

Der Versuch hat im Sinne der BAEYER'schen Resultate entschieden. Die Orthohydrazinzimmtsäure geht spontan in *Hydrazinzimmtsäureanhydrid* von der Formel $C_6H_4<{CH{=}CHCO \atop N.NH_2}$ über, welches nichts anderes als Amidocarbostyril ist. (Ber. Chem. Ges. **14**. 478–82. 14. [3.] März.)

G. Schultz und **H. Strasser,** Ueber *Diphenylin* und *δ-Diamidodiphenyl.* Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Diphenyl entstehen zwei isomere Dinitrodiphenyle; eins vom Schmelzp. 233°, welches als Diparanitrodiphenyl bekannt ist; von dem anderen, als Isodinitrodiphenyl bezeichneten, weisen die Vff. nach, dass der zweiten Nitrogruppe die Orthostellung zukommt, und dass beide Nitrogruppen sich in verschiedenen Benzolkernen befinden. Das Isodinitrodiphenyl ist also p-Nitroorthonitrodiphenyl; ferner zeigen sie, dass Diphenylin und δ-Diamidodiphenyl identisch sind. Letzteres ist also aus der Reihe der Diphenylbasen zu streichen. (Ber. Chem. Ges. **14**. 612–14. 28. [13.] März. Strassburg.)

Camille Vincent, Ueber *essigsaures Benzhydrol.* Dieser Aether wurde von LINNEMANN durch Erhitzen von Benzhydrol mit krystallisirter Essigsäure erhalten. Er beschreibt ihn als eine ölige, farblose, bei 301–302° (731 mm) siedende Flüssigkeit, welche bei –15° noch nicht erstarrt. FRIEDEL und BALSOHN erhielten dasselbe Product durch Behandlung von Monobromdiphenylmethan mit essigsaurem Kali bei Gegenwart von Eisessig. Indem der Vf. die letztere Untersuchung wieder aufnahm, gewann er das essigsaure Benzhydrol als eine krystallinische Masse, welche nach gehöriger Reinigung bei der Analyse gut stimmende Zahlen, und durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali Krystalle von Benzhydrol gab. Die Darstellung wurde mehrmals wiederholt und dabei

stets Krystalle erhalten, sobald man das rohe Acetat wiederholt mit Wasser schüttelte, um die als Lösungsmittel angewendete Essigsäure zu entfernen. Es wurde hierdurch constatirt, dass das essigsaure Benzhydrol in Essigsäure sehr leicht löslich ist und dass es damit äusserst leicht eine ölige, übersättigte Lösung bildet; deshalb hat es auch bis jetzt als eine bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit gegolten. Ueberlässt man die essigsaure Lösung unter einer Glocke über Kali oder Kalk einige Zeit lang sich selbst, so wird ihr die Essigsäure allmälig entzogen, und es bilden sich prächtige Krystalle, welche mitunter mehr als 1 cm Seitenlänge haben. Diese schmelzen bei 41,5°, sind geruchlos und destilliren bei 300° unzersetzt, indem sie eine farblose Flüssigkeit geben, die bei der Abkühlung krystallinisch erstarrt. Vf. hat auch das nach dem Verfahren von LINNEMANN das essigsaure Benzhydrol in krystallinischem Zustande erhalten. Die Krystalle sind orthorhombische Prismen, mit einem rhombischen Octaëder zugespitzt; der Winkel des Prismas ist 109°. (Bull. Par. **35.** 304—5. 20. März. Paris, Soc. Chim.)

Richard Maly und **Franz Hinteregger,** Studien über *Caffeïn und Theobromin.* 1. Theil. (Ber. Chem. Ges. **14.** 723—28. 11. April. [20.*] Jan.; C.-Bl. 1880. 162.)

R. Maly und **Fr. Hinteregger,** Studien über *Caffeïn* und *Theobromin.* I. Abhandl. (Monatsh. f. Chem. **2.** 87—97. Febr.; C.-Bl. 1881. 162.)

R. Maly und **Fr. Hinteregger,** Studien über *Caffeïn* und *Theobromin.* II. Abh. (Monatsh. f. Chem. **2.** 126—38. Febr.; C.-Bl. 1881. 199.)

E. v. Gerichten, Zur Kenntniss des *Cotarnins.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 310—16. 28. [7.] Febr. München.)

Ad. Claus und **F. Mallmann,** *Methyl- und Aethylderivate des Chinins.* Jodmethylchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$; Brommethylchinin, Chlormethylchinin, Dijodmethylchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2.(CH_3J)_2$; Jothäthyl-Jodmethylchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.C_2H_5J$; Jodmethyl-Jodäthylchinin, $C_{20}H_{24}O_2,C_2H_5J,CH_3J$; Methylchinin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$; Jodmethylmethylchinin, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2,CH_3J$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 76—80. 24. Jan. [Dec. 1880.] Freiburg i. B.)

Ad. Claus und **C. Bottler,** Ueber *Toluyl-Chinine.* α-p-Toluylchinin, β-p-Toluylchinin; α-o-Toluylchinin, β-o-Toluylchinin, $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 80—82. 24. Jan. [Dec. 1880.] Freiburg i. B.)

A. Krakau, Zur Kenntniss einiger *Chinolinreactionen.* Gegenerwiderung gegen CLAUS (S. 246.) (Ber. Chem. Ges. **14.** 599—602. 28. [4.] März. St. Petersburg.)

Emil Fischer, Ueber das *Caffeïn.* In dem *Bromcaffeïn,* $C_8H_9N_4O_2Br$, lässt sich das Brom sehr leicht durch Hydroxyl ersetzen. Das so gewonnene *Hydroxycaffeïn,* $C_8H_9N_4O_2$, OH, liefert, mit Brom behandelt, ein einfaches Additionsproduct, welches beim Lösen in Alkohol sein Brom gegen Aethoxyl austauscht. Die so gebildete Verbindung, *Diäthoxyhydroxycaffeïn,* hat die Formel $C_8H_9N_4O_2.OH.(OC_2H_5)_2$ und entsteht aus dem Hydroxycaffeïn durch Anlagerung von zwei Aethoxyl. Wird dieselbe mit Salzsäure erwärmt, so werden beide Aethylgruppen als Alkohol abgespalten, gleichzeitig tritt Methylamin aus und es entsteht ein Körper von der Formel $C_7H_7N_3O_5$, das *Apocaffeïn.* Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_8H_9N_4O_2.OH.(OC_2H_5)_2 + 2H_2O = C_7H_7N_3O_5 + CH_3.NH_2 + 2C_2H_6O.$$

Das Apocaffeïn erleidet schon beim Kochen mit Wasser eine weitere Zersetzung in Kohlensäure und eine Verbindung $C_6H_7N_3O_3$, das Hypocaffeïn. Letzteres zerfällt endlich beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Mesoxalsäure und scheint ein Imid des Dimethylalloxans zu sein. Die directe Umwandlung der Verbindung in Dimethylalloxan ist indessen noch nicht gelungen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 637—44. 28. [17.] März. München.)

Carl Bedall und **Otto Fischer,** Ueber *Oxychinolin* aus *Chinolinsulfosäure.* Letztere, von LUBAVIN (1869) aus *Cinchoninchinolin* gewonnen, gab diesem beim Schmelzen mit Kali eine schwarze amorphe Substanz. Die Vff. erhielten bei der Wiederholung des Versuches mit synthetischem Chinolin eine in ziemlich langen Prismen krystallisirende Substanz, welche sich als Oxychinolin erwies. (Ber. Chem. Ges. **14.** 442—43. 14. [3.] März. München.)

C. Forst und **Chr. Böhringer,** Ueber *Cinchotin* (Hydrocinchonin von CAVENTOU und WILLM.) Die Vff. haben grössere Mengen dieser Verbindung rein dargestellt; sie beschreiben es und eine Reihe seiner Salze. (Ber. Chem. Ges. **14.** 436—38. 14. März. [24. Febr.] Mailand.)

Ad. Claus, Zur Kenntniss des *Cinchonidins.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 413—16. 14. März. [12. Febr.] Freiburg i. B.)

Ad. Claus *und* **R. Glassner,** Zur Kenntniss des *Strychnins:* Dinitrostrychnin, Kako*strychnin. (Ber.* Chem. Ges. **14.** 773—78. 11. April. [28. März.])

Ad. Claus und **R. Röhre,** Zur Kenntniss des *Brucins: Dinitrobrucin.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 765—73. 11. April. [30. März.] Freiburg i. B.)

Ernst Schmidt und **Emil Löwenhardt,** Beiträge zur Kenntniss der *Bestandtheile der Kokkelskörner.* Pikrotoxinin, $C_{15}H_{16}O_6$; Pikrotin, $C_{21}H_{24}O_{10}$; Pikrotoxin, $C_{36}H_{40}O_{16}$; ferner ein nicht bitter schmeckender Körper, welcher in weissen Nadeln krystallisirt, $C_{19}H_{26}O_{10}$ (?), welcher vorläufig Cocculin genannt wird und möglichenfalls identisch mit dem Anamirtin von Barth und Kretschy ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 817—22. 11. [2.] April. Halle.)

Ernst Schmidt, Ueber das *Caffeïn,* $C_8H_{10}N_4O_2$. Vf. hat verschiedene Salze des Caffeïns dargestellt und analysirt, wonach sich dasselbe wie eine einsäurige Base verhält. Er beschreibt ferner die Darstellung und die Eigenschaften des Caffeïdins, $C_7H_{12}N_4O$, von dem er ebenfalls Salze dargestellt und analysirt hat, sowie auch das jodwasserstoffsaure Aethylcaffeïdin, $C_7H_{11}(C_2H_5)N_4O.HJ$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 813—17. 11. [2.] April. Halle.)

H. Weidel, Ueber eine *Tetrahydrocinchoninsäure.* (Monatsh. für Chem. **2.** 29—32. Jan.; C.-Bl. 1881. 151.)

A. Danilewsky und **A. Radenhausen,** Die *Eiweisskörper der Kuhmilch.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 97—115. Febr. [Aug. 1880.] Genf.)

Erich Harnack, *Untersuchungen über die Kupferverbindungen des Albumins.* Um zu erfahren, ob diese Verbindungen eine constante Zusammensetzung erkennen lassen, hat Vf. nach Durchmusterung aller früheren Versuche eine Reihe eigner ausgeführt, indem er klare neutrale Albuminlösungen mit der Lösung eines Kupfersalzes versetzte und das Gemisch durch etwas kohlensaures Natron neutralisirte. Die Analyse zahlreicher Präparate ergab, dass dieselben im Mittel entweder 1,35 oder 2,64 p. c. Kupfer enthielten, also im zweiten Falle das Doppelte. Hierauf gründet er eine Formelberechnung und findet, nachdem er verschiedene Präparate vollständig analysirte, für die kupferärmere Verbindung die Formel $C_{204}H_{320}N_{52}O_{66}S_2Cu$, und für die kupferreichere $C_{204}H_{318}N_{52}O_{66}S_2Cu_2$. Demnach würde dem Eieralbumin die Formel $C_{204}H_{322}N_{52}O_{66}S_2$ und das Molekulargewicht 4618 zukommen. Hiermit stimmt die von Schützenberger aufgestellte Formel $C_{240}H_{392}N_{65}O_{75}S_3$ nicht überein. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 198—210. 23. [1.] März. Halle.)

E. H. Rennie, Ueber *Kaurigummi* von Neuseeland. Dieses Harz, welches von der Conifere Dammara australis abstammt, wurde zuerst von R. D. Thomson untersucht, welcher durch Destillation daraus ein bernsteingelbes Oel, *Dammarol* genannt, erhielt. M. P. Muir untersuchte die Substanz ebenfalls und gewann durch Destillation ein zwischen 155 und 156° siedendes Oel, dem er die Formel $C_{10}H_{20}O_7$ gab. Vf. erhitzte das Harz in einer kupfernen Blase und leitete einen raschen Strom Dampf durch. Auf diese Weise gewann er aus 15 Pfd. Harz 750 ccm Oel. Bei der Rectification wurde eine reichliche Fraction bei 157—158° erhalten, welche farblos war und stark nach Terpentin roch. Bei der Analyse ergab dieses Oel die Formel $C_{10}H_{16}$. Das Oel wirkt wenig auf das polarisirte Licht, durch Phosphorpentasulfid etc. wurde etwas Cymol, und durch Oxydation Terephtal- und Essigsäure erhalten. Das aus dem Kaurigummi durch Destillation gewonnene Oel scheint also der Hauptsache nach ein Terpen zu sein. (Chem. News **43.** 142. 25. [17.] März. London, Chem. Soc.)

Wigner, Ueber die Zusammensetzung des *Chios-Terpentins* aus der Rinde von Pistacia Terebinthus. Vf. fand darin 9,2—12,1 p. c. flüchtiges Oel, 79—81 p. c. Mastix, Alphaharz, 4—6 p. c. Benzoë, Gammaharz, Spuren Benzoësäure und 2—7,3 p. c. Unreinigkeiten; spec. Gew. 1,050, Geschmack schwach aromatisch, terpentinartig, ganz ohne Bitterkeit und Schärfe, der Geruch angenehm aromatisch. In Alkohol und Aether löst sich der Chiosterpentin, nur erdige Beimischungen hinterlassend. Die Auflösung in rectificirtem Weingeiste ist nicht ganz klar, setzt aber beim Abkühlen kaum etwas ab. Eine Beimischung von Coniferenterpentin lässt sich durch dies Lösungsmittel erkennen. Man wird hierauf auch hingeleitet, wenn sich in dem Ungelösten unter dem Mikroskop die dem Coniferenholze so eigenthümlichen getüpfelten Gefässe erkennen lassen. Zur Unterscheidung von anderen Terpentinsorten dient auch noch das optische Verhalten des Chiosterpentins. Das ätherische Oel desselben ist nämlich stark rechtsdrehend, das der meisten Coniferen aber linksdrehend. Umgekehrt ist das Harz der meisten Coniferen rechtsdrehend, das des Chiosterpentins aber wahrscheinlich linksdrehend. (The Pharm. Journ. Trans. [3.] 1880. 1026; Arch. Pharm. [3.] **18.** 227—28. Ende März.)

A. Renard, Destillationsproducte des *Colophoniums.* Ausser dem Hepten (**80.** 708) wurden unter den Destillationsproducten noch zwei neue Körper gefunden, von denen der eine bei 154° siedet und ein Gemenge von Terebenthen, $C_{10}H_{16}$, und einem Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{18}$, zu sein scheint (worauf Vf. später zurückkommen wird), während der andere bei 170—173° siedet und der Gegenstand der vorliegenden Note ist. Die Formel desselben ist $C_{10}H_{16}$; er lenkt die Polarisationsebene nach links ab, absorbirt Sauerstoff, und zwar rascher als Terebenthen, giebt kein krystallisirtes Hydrat, wird von rauchender

Salpetersäure heftig angegriffen und von gewöhnlicher Salpetersäure bei 80° in ein Gemenge von Nitrotoluol, Oxalsäure und einer syrupartigen Säure verwandelt, welche noch nicht näher untersucht ist. In ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, geht er theilweise in das Dichlorhydrat, $C_{10}H_{16}2HCl$, über, welches aus Alkohol in grossen perlmutterglänzenden, bei 49° schmelzenden Blättern krystallisirt. Daneben bildet sich noch eine flüssige Verbindung. Mit Brom entsteht der Körper $C_{10}H_{12}Br_4$ als orangegelbe dicke Flüssigkeit; es wurde aber auch ein Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Schmelzp. 120°, erhalten. Ferner entsteht durch Behandlung mit dem gleichen Vol. gewöhnlicher Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure eine *Sulfocymolsäure*, deren Bariumsalz, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$, in Blättern krystallisirt. Schüttelt man dagegen den Kohlenwasserstoff mit $^1/_{20}$ seines Volums gewöhnlicher Schwefelsäure, so erhält man nach längerer Berührung ein Product, aus dem sich ein bei 171—173° und ein bei 175—180° siedender Kohlenwasserstoff abscheiden lässt; letzterer ist Cymol, ersterer hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, ist inactiv und hat das spec. Gewicht 0,8611 bei 11°; er absorbirt den Sauerstoff drei Mal weniger rasch als Terebenthen. Endlich bleibt ausser diesen beiden Kohlenwasserstoffen noch ein Rückstand, der erst über 300° destillirt und die Formel $C_{20}H_{32}$ hat, also ein Polymeres des ersteren ist. (C. r. **92.** 887—890. [4.*] April.)

R. Godeffroy, Ueber das *Bergapten.* Der Stearopten des Bergamottöles, Bergamottcampher oder Bergapten genannt, war schon öfter Gegenstand näherer Untersuchungen (Mulder, Ohme). Vf. hatte Gelegenheit, grössere Mengen davon zur Untersuchung zu erhalten und theilt darüber Folgendes mit. Das durch Waschen mit Petroleumäther und durch Umkrystallisiren aus heissem 90 procent. Weingeist erhaltene Bergapten ist vollkommen weiss und geruchlos, bildet kurze, farblose, aber seideglänzende Nadeln, welche geruch- und geschmacklos sind; es ist in Wasser kaum, in Weingeist und ätherischen Oelen beim Erhitzen leichter löslich. In conc. Schwefelsäure und in Natrolauge löst es sich mit gelblicher Farbe und wird aus ersterer Lösung durch Wasser, aus letzterer durch verdünnte Säuren grösstentheils wieder ausgeschieden. Es schmilzt bei 180°C. und sublimirt schon unter seinem Schmelzpunkte; höher erhitzt, zersetzt es sich. Vf. giebt dem Bergapten die Formel $C_{11}H_{10}O_4$ oder $C_{11}H_6O_2.2H_2O$.

Wird es längere Zeit mit rauchender Salpetersäure gekocht, so löst es sich mit intensiv gelber Farbe auf; erhitzt man diese Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein schmieriger, zäher, gelb gefärbter Körper aus, der in Aether leicht löslich ist, einen sehr bitteren und beissenden Geschmack besitzt und Haut, Wolle und Seide intensiv gelb färbt. Die von diesem zähen Stoffe abfiltrirte wässerige Flüssigkeit liefert beim Eindampfen zur Trockne ein weissliches Pulver, welches durch wiederholtes Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser in Form kleiner, glänzender, farbloser prismatischer Krystalle von stark saurem Geschmacke rein erhalten werden kann. Dieser Rückstand besitzt alle Eigenschaften einer Säure; Vf. nennt sie *Bergaptensäure* und giebt ihr die Formel $C_3H_9O_{10}$. Die Säure ist geruchlos, in Wasser sehr leicht, in Weingeist und Aether schwer löslich, im krystallisirten Zustande schmilzt sie zwischen 103 und 104°C., verliert aber schon bei 100° 31 p. c. Wasser und sublimirt bei 160°C. in feinen kleinen Nadeln. (Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1881. **1**; Arch. Pharm. [3.] **18.** 215—16. Ende März.)

Flückiger, Ueber das flüchtige Oel der Buccublätter (von *Barosma betulina*). Die Blätter geben $^1/_2$ p. c. flüchtiges Oel, aus dem sich beim freiwilligen Verdunsten eine krystallinische Substanz ausscheidet, die sich auch mit Kalilauge von 1,14 spec. Gewicht ausziehen lässt und vom Vf. *Diosphenol* genannt wird (von Diosma, dem früher Linné'schen Namen der Buccupflanze). Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an, die Zusammensetzung ist $C_{14}H_{22}O_3$; sie schmelzen bei 83° und sieden bei 233°. Aus ihrem Verhalten gegen Reagentien geht hervor, dass sie zur Classe der Phenole gehören. Der durch Kalilauge von Diosphenol befreite Antheil des Buccublätteröles hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$. Wayne's Angabe, dass das Buccuöl Salicylsäure enthalte, hat Vf. nicht bestätigt gefunden, doch bleibt es fraglich, ob das von jenem untersuchte Oel auch von derselben Barosma-Species gewonnen war. (The Pharm. Journ. Trans. [3.] 1880; Arch. Pharm. [3.] **18.** 224—26. Ende März.)

W. Halberstadt und **M. A. v. Reis,** Zur Kenntniss des *Hämateïns.* Dasselbe wurde durch directes Ausziehen des fermentirten Campeche-Holzes mit Aether gewonnen. Die Formel ist $C_{16}H_{12}O_6$, wie Erdmann und später Reim angegeben haben. Die Krystalle sind wasserfrei. (Ber. Chem. Ges. **14.** 611—12. 28. [7.] März. Aachen.)

C. Loring Jackson, Ueber *Curcumin.* Zur Reindarstellung des Curcuminfarbstoffes wurden 3,5 kg bengalische Curcumawurzel mit Schwefelwasserstoff extrahirt, bis alles Oel entfernt war. Der Schwefelkohlenstoff wurde dann abdestillirt und der trockne Rückstand mit Aether behandelt. Der so erhaltene orangerothe Extract wurde durch Waschen mit kaltem Alkohol oder Aether gereinigt und endlich aus heissem Alkohol umkrystallisirt,

bis es einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Der Verf. vergleicht die Resultate seiner Analysen mit denen früherer Forscher und findet, dass die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ (GAJEWSKY) nicht richtig sein kann; indess passt auch die von DAUBE, $C_{10}H_{10}O_3$, gegebene nicht, so wenig als $C_{14}H_{14}O_4$, während die Formel $C_{28}H_{26}O_8$ noch näher kommt. Vf. beschreibt die Eigenschaften und das Verhalten des Curcumins. (Ber. Chem. Ges. **14**. 485—87. 14. März. [8. Febr.] Cambridge, Ver.-St.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Boutroux, Ueber eine *neue Gährung des Traubenzuckers.* Die Glukonsäure, welche bei einer gewissen Gährung des Traubenzuckers entsteht (**80.** 600) wird durch Micrococcus oblongus bewirkt. Es bildet sich dabei kein Alkohol, überhaupt keine flüchtige Substanz, nur etwas Kohlensäure. Die Glukonsäure stimmt zwar in ihrer Zusammensetzung mit der überein, welche HLASIWETZ und HABERMANN durch Behandeln von Glykose mit Chlor erhielten, allein sie reducirt nicht wie letztere die FEHLING'sche Flüssigkeit. Der Vf. schlägt zugleich für die durch Micrococcus oblongus erzeugte den Namen Zymoglukonsäure vor. Die Bildung von 1 Aeq. derselben entspricht der Zerstörung von etwa 1 Aeq. Glykose und der Absorption von 2 Aeq. Sauerstoff. Sie besteht also in einer einfachen Oxydation: $C_{12}H_{12}O_{12} + O_2 = C_{12}H_{12}O_{14}$. Was die dabei entstehende geringe Menge Kohlensäure betrifft, so rührt diese jedenfalls von der Respiration des Micrococcus her. Diese eigenthümliche Umwandlung der Glykose ist also keine Gährung im eigentlichen Sinne, sondern eine unvollkommene Verbrennung. Der Organismus, welcher sie veranlasst, ist eine Aërobie. Vom praktischen Standpunkte aus ist Micrococcus oblongus ein gefährlicher Feind der Brauer. Er wandelt die Glykose der Bierwürze in Zymoglukonsäure um, bleibt während der Gährung lebendig und veranlasst die Umwandlung des Bieres in Essig. Indess ist dieser Feind leicht zu bekämpfen, weil er eine Temperatur von 60° nicht verträgt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **3.** 174—77. Febr.)

F. König, Ueber die *Gährung der Weinsäure.* Die Producte der Bakteriengährung des weinsauren Kalkes sind wesentlich verschieden von denen des Ammoniumtartrates. Mit Kalk verbunden, liefert die Weinsäure als Hauptproducte Essigsäure, neben Kohlensäure, Propionsäure und geringen Mengen höherer Säuren, und keine Bernsteinsäure, während die letztere neben Kohlensäure das Hauptproduct der Ammoniumtartratgährung ist, bei welcher ausserdem nur Essigsäure, mit oder ohne Ameisensäure, jedoch keine höheren Säuren entstehen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 211—17. 14. Febr. [Nov. 1880.] Asti.)

J. Boussingault, Ueber die *rasche alkoholische Gährung.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 98—120. Jan.; C.-Bl. 1880. 693.)

E. Chappuis, Ueber die *Einwirkung des Ozons auf die Keime in der Luft.* Luft wurde durch Röhren geleitet, welche lose mit Baumwolle verstopft waren. Einige dieser Baumwollenpfropfen wurden sodann der Einwirkung einer stark ozonisirten Luft ausgesetzt, andere nicht. Man hatte ferner mehrere Flacons mit klarer Bierwürze präparirt und brachte in diese die Pfropfen. Hier zeigte sich insofern ein auffallender Unterschied, als sich der Inhalt derjenigen Ballons, in welche die nicht mit Ozon behandelten Pfropfen gebracht wurden, sehr bald trübten, während die übrigen noch nach 20 Tagen völlig klar waren. Hieraus lässt sich schliessen, dass alle diejenigen Keime, welche in Bierwürze entwickelungsfähig sind, durch das Ozon getödtet werden. (Bull. Par. **35.** 290—91. 20. März. Paris, Soc. Chim.)

v. Mering, Ueber den Einfluss *diastatischer Fermente auf Stärke, Dextrin und Maltose.* Die Annahme, dass bei der Einwirkung von Diastase auf Stärke ausser Dextrin nur Maltose entsteht, war in allgemeiner Geltung, bis MUSCULUS und GRUBER (**78.** 563) angaben, dass hierbei auch Traubenzucker auftritt. Vf. hat den Versuch wiederholt, indem er gut ausgewaschene Kartoffelstärke mit Diastase 4 Stunden lang auf 60—70° erwärmte und dann 20 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen liess; durch fractionirte Fällung mit Alkohol konnte Traubenzucker in krystallinischem Zustande abgeschieden werden. Die Zunahme des Reductionsvermögens, welche das Product durch längere Einwirkung durch Diastase erleidet, ist dem Traubenzucker zuzuschreiben. Der Traubenzucker scheint aber nicht direct aus Stärke, sondern erst aus der gebildeten Maltose zu entstehen, welche durch Diastase nach kurzer Einwirkung zwar noch keine Aenderung erleidet, wohl aber nach längerer Zeit. Dieselben Veränderungen bringt Speichel hervor. Weder durch Fäulniss, noch durch Gährung kann Maltose in Traubenzucker umgewandelt werden. Bei der Einwirkung von Diastase oder Speichel auf Stärke entstehen zwei verschiedene Dextrine, von denen das eine durch die genannten Fermente angegriffen wird, das andere dagegen nicht. Lässt man Speichel- oder Malzferment auf Dextrin

(welches durch Fermente verändert wird) einwirken, so entsteht Maltose und als secundäres Product aus Maltose Traubenzucker. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 185—97. 23. März. [22. Febr.] Strassburg.)

E. Salkowski, Ueber die *Wirksamkeit erhitzter Fermente, den Begriff des Peptons und die Hemialbumose Kühne's.* FINKLER hat früher angegeben, dass das Pepsin schon bei gelindem Erwärmen (40°) in eine Modification, *Isopepsin*, übergeht, welche Eiweiss nicht mehr in Pepton, sondern nur in Syntonin überführt, auch wenn man die Digestion noch so lange fortsetzt. Da dieses Verhalten mit dem aller anderen Fermente in Widerspruch steht, hat Vf. vergleichende Versuche mit auf 100° erhitztem und nicht erhitztem Pepsin angestellt; es konnte keinerlei Unterschied in der Wirkung constatirt werden. Die Producte und ihre Mengenverhältnisse waren in beiden Fällen dieselben. In beiden Fällen bildete sich nur eine geringe Menge Syntonin. Die Hauptmenge des Eiweiss ging in eine durch Siedehitze nicht mehr fällbare Form über, ein Gemisch von KÜHNE's Hemialbumose (im Wesentlichen SCHMIDT's Propepton) und wahrem Pepton, wobei das letztere um so mehr überwog, je länger die Digestion dauerte. Vf. hat bei dieser Gelegenheit die Hemialbumose in grösseren Mengen nach einem Verfahren dargestellt, das sich auf die Fällbarkeit der Hemialbumose durch concentrirte Kochsalzlösung gründet. Der durch Kochsalz ausgefällte Niederschlag wird in Wasser gelöst und durch Dialyse vom Kochsalze befreit, mit Alkohol gefällt (betreffs der Einzelheiten der Darstellung s. Orig.). So dargestellt, bildet die Hemialbumose ein schneeweisses, in Wasser lösliches Pulver. Die Lösung lässt sich, ohne dass eine Trübung eintritt, verdünnen und zum Sieden erhitzen. Essigsäure und Kochsalz bewirkt Fällung, welche anfangs beim Erwärmen verschwindet, bei stärkerem Zusatze aber auch in der Wärme bleibend ist. Ebenso verhält sich die Lösung bei Salpetersäurezusatz. Sehr charakteristisch ist dabei, worauf KÜHNE schon aufmerksam gemacht hat, die intensive Gelbfärbung mit Salpetersäure. Die Lösung giebt noch bei ziemlich starker Verdünnung Niederschläge mit Essigsäure + Ferrocyankalium und insensive Biuretreaction. Einen Theil dieser Reactionen hat ADAMKIEWICZ früher als dem Pepton eigenthümlich beschrieben, sie kommen aber nicht diesem, sondern dem Zwischenproducte zwischen Pepton und Eiweiss zu, das regelmässig bei der Verdauung entsteht, im Verlaufe derselben mehr und mehr schwindet und in wahres Pepton übergeht. Die Hemialbumose ist, wie bereits KÜHNE ausgesprochen hat, höchst wahrscheinlich identisch mit dem BENCE JONES Eiweisskörper. (VIRCH. Arch. **81.** 552; Med. Centralbl. **19.** 280.)

Boussingault, Ueber die *zuckerhaltige Substanz in den Früchten des Caffeebaumes.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 289—93. März; C.-Bl. 1880. 809.)

Bouchardat, Ueber die *verdauende Wirkung des Milchsaftes von Ficus carica.* 90 g Fibrin wurden in 8 Portionen während eines Zeitraumes von 1—2 Tagen zu 5 g des Milchsaftes hinzugefügt und bei einer Wärme von 50° grösstentheils gelöst. (Arch. Pharm. [3.] **18.** 226. Ende März.)

P. Liborius, Untersuchungen über die *Wurzel von Rhinacanthus communis.* Der wirksame Bestandtheil darin ist wohl im Wesentlichen identisch mit der als *Rhinacanthin* bezeichneten Substanz. Der Vf. beschreibt die Darstellung desselben. Die Analyse ergab im Mittel 67,55 C, 7,36 H und 25,09 O, was für die Formel $C_{14}H_{18}O_4$ stimmt. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 98—111. 8. Febr.)

Ch. Piesse und **Lionel Stansell,** *Untersuchungen der Samen des weissen und des schwarzen Senf.* A. 1 g weisse Senfsamen von Yorkshire enthält 170 Körner; B. 1 g weisse Senfsamen von Cambridge enthält 172 Körner; C. 1 g schwarze Senfsamen von Cambridge enthält 944 Körner; also wiegen 100 Körner der Probe A: 0,5882 g, B: 0,5814 g und C: 0,1059 g. Der Schwefel wurde als schwefelsaurer Baryt, nach vorgängiger Behandlung mit Salpetersäure, der Stickstoff als Ammoniak durch Verbrennung mit Chlorkalk bestimmt. Das Myrosin und das Albumin scheinen annähernd in gleicher Menge im schwarzen und weissen Senf enthalten zu sein. Das Fett wurde durch Petroleumäther extrahirt; die Cellulose ist der Rückstand nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure, Natronlauge, siedendem Wasser und Alkohol. Das wässerige Extract des weissen Senf nimmt eine intensiv blutrothe Färbung an, wenn man Eisenchlorür hinzusetzt, beim schwarzen Senf ist diese Reaction kaum wahrzunehmen. Die procentische Zusammensetzung der Samen ist folgende:

	Weisser Senf		Schwarzer Senf
	von Yorkshire	von Cambridge	von Cambridge
Feuchtigkeit	9,32	8,00	8,52
Fett	25,56	27,51	25,54
Cellulose	10,52	8,87	9,01
Schwefel	0,99	0,93	1,28
Stickstoff	4,54	4,49	4,38
Myrosin und Albumin	5,24	4,58	5,24
Eiweissartige Substanzen	28,37	28,06	26,50
Lösliche Substanzen	27,38	26,29	24,22
Flüchtiges Oel	0,06	0,08	0,473
Myronsaures Kalium	—	—	1,692
Asche	4,57	4,70	4,98
Lösliche Aschenbestandtheile	0,55	0,75	1,11

Die Zusammensetzung der Asche ist folgende:

	Weisser Senf		Schwarzer Senf
	von Yorkshire	von Cambridge	von Cambridge
Kali	21,29	18,88	21,41
Natron	0,18	0,21	0,35
Kalk	13,46	9,34	13,57
Magnesia	8,17	10,49	10,04
Eisenoxyd	1,18	1,03	1,06
Schwefelsäure	7,06	7,16	5,56
Chlor	0,11	0,12	0,15
Phosphorsäure	32,74	35,00	37,20
Kieselsäure	1,00	1,12	1,41
Sand	1,82	1,95	1,38
	12,82	15,14	7,57
	99,85	100,48	99,70

Das wässerige Extract des weissen Senf riecht nach mehreren Stunden nach Schwefelwasserstoff, der des schwarzen aber nur nach Senföl.

Aus ihren Beobachtungen über das *Thiosinnamin* ziehen die Vff. folgende Schlüsse: 1. Das bei 100° getrocknete Thiosinamin ist ein öliger Körper, der beim Abkühlen allmälig erstarrt; durch siedendes Wasser wird es leicht gelöst und zersetzt, wobei sich schöne, dem monoklinen System angehörende Krystalle bilden. — 2. Durch Salpetersäure wird es theilweise oxydirt, nach $1^1/_2$ stündigem Kochen mit concentrirter Salpetersäure ist der Schwefel in Schwefelsäure umgewandelt, welche durch Chlorbarium ausgefällt werden kann. — 3. Silbernitrat und Quecksilberchlorid geben weisse Niederschläge, welche um so weniger löslich sind, je grösser der Ueberschuss des Fällungsmittels ist. 4. Platinchlorid giebt einen reichlichen, orangegelben Niederschlag, welcher sich weder in einem Ueberschuss von Thiosinnamin, noch in kaltem Wasser löst, in siedendem Wasser schmilzt, auf der Oberfläche schwimmt und sich löst, nach der Abkühlung des Wassers aber als eine wie Tolubalsam aussehende Masse sich abscheidet; das Salz ist übrigens leicht in Alkohol löslich. — 5. Das Meyer'sche Reagens ($HgJ_2 + KJ$) giebt mit dem Thiosinnamin einen schmutzig weissen Niederschlag, welcher sich nach einigen Stunden zu öligen Tröpfchen vereinigt. — 6. Das Nessler'sche Reagens giebt einen unlöslichen, gelben Niederschlag. — 7. Pikrinsäure giebt nur mit concentrirten Lösungen einen Niederschlag. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **3.** 252—54. März.)

H. Greenish, Ueber einige *Bestandtheile der Samen von Nigella sativa.* Vf. fand darin ein ätherisches Oel (ca. 1,5 p. c.), welches im Wesentlichen aus einem Terpen und der Verbindung $C_{20}H_{34}O$ besteht; ferner Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und die von Dragendorff Melanthin genannte Substanz $C_{20}H_{33}O_7$, welche sich beim Kochen mit verdünnter Säure in Zucker und in Melanthigenin $C_{14}H_{23}O_2$ spaltet; diese beiden

Substanzen haben die grösste Aehnlichkeit mit dem von FLÜCKIGER aus den Sarsaparillawurzeln isolirten *Parillin* und *Parigenin*, doch zeigen sich auch einige Unterschiede. Beträchtlich ist der Unterschied von dem Helleboreïn und dem Helleborin. Die Ausbeute an Melanthin betrug etwa 1 p. c. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 180—87.)

F. Farsky, *Grobe und feine Superphosphate.* (Listy chem. **5.** 226—28. April.)

Behrend, Ueber die *Nachhaltigkeit der Wirkung der Stickstoff- und Phosphorsäuredüngung.* (Naturf.-Vers. Danzig; Landwirthsch. Vers.-Stat. **26.** 380—88.)

Fleischer, Einige auf Grund statistischer Erhebungen und chemischer Analysen festgestellte Zahlen für die Menge von *Pflanzennährstoffen, welche in den wirklich zur Abfuhr gelangenden Unrathmengen einiger Städte enthalten sind.* (Naturf.-Vers. Danzig; Landwirthsch. Vers.-Stat. **26.** 374—80.)

A. Liversidge, Analyse verschiedener *Bodensorten von Queensland.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 61—63; C.-Bl. 1881. 183.)

A. Siewert, Ueber *comparative Felddüngungsversuche.* (Naturf.-Vers. Danzig; Landwirthsch. Vers.-Stat. **26.** 390—95.)

E. v. Wolff, *Vegetationsversuche* mit „zurückgegangener" und in Wasser löslicher Phosphorsäure. (Naturf.-Vers. Danzig; Landwirthsch. Vers.-Stat. **26.** 395—400.)

Julius Kühn, Zur Erhaltung des *Culturwerthes der Lupine.* Die beginnende Saatzeit veranlasst den Vf. zu einer vorläufigen Mittheilung über die Resultate der von ihm neuerdings bezüglich der Lupinose und ihrer Bekämpfung ausgeführten Untersuchungen (S. 47), weil zu befürchten steht, dass die Besorgniss vor dem möglichen Auftreten dieser Krankheit in einer Weise beschränkend auf den Anbau der für die Nutzung des Sandbodens so wichtigen Lupine einwirken dürfte, welche durchaus ungerechtfertigt sein würde.

Die früheren, im landwirthschaftlichen Institut zu Halle ausgeführten Versuche hatten ergeben, dass nicht die in den Lupinen regelmässig vorkommenden Alkaloide die Lupinose hervorrufen, sondern dass letztere erzeugt wird durch einen nur unter gewissen Umständen auftretenden Stoff, der in Glycerin löslich ist und durch vierstündiges Dämpfen bei einer Atmosphäre Ueberdruck zerstört werden kann. (Berichte aus d. phys. Laboratorium und der Versuchsanst. d. landwirthsch. Instituts der Universität Halle, 2. Heft, Dresden 1880.) Dieser Lupinose oder Gelbsucht erzeugende Stoff, welcher zweckmässig *Ictrogen* genannt werden dürfte, ist nach meinen neueren Versuchen auch durch Wasser extrahirbar. Von einer von der Sorauer Gegend erhaltenen Lupinensorte (im halbreifen Zustande gemäht und nach dem Trocknen in einer Miete aufs beste conservirt) genügten im Ganzen 970 g, um die intensivste Gelbsucht mit tödtlichem Ausgange (am 7. Tage) bei einem Mutterschafe hervorzurufen; mit Wasser sorgfältig ausgelaugt, erzeugte dasselbe Lupinenfutter bei 48tägiger Verabreichung an einem anderen Schafe diese Krankheit nicht. Ferner führten 1215 g einer zweiten ictrogenhaltigen Lupinensorte bei einem Mutterschafe den Tod durch Lupinose (am 9. Tage) herbei. Von 1500 g desselben Lupinenfutters stellte Vf. bei gewöhnlicher Zimmertemperatur (c. 18° C.) durch 24stündiges Einweichen des zu Hecksel geschnittenen Materiales in destillirtem Wasser einen Extract her, der doppelt filtrirt und zur Hälfte (2,2 l) einem Mutterschafe der Geestrace in 8 Portionen eingegeben wurde. Nach 3 Tagen starb dieses Thier und die Section ergab die Symptome einer sehr intensiv ausgebildeten Lupinose! — Diese Löslichkeit des Ictrogens im Wasser erklärt den in der Praxis so häufig beobachteten eigenthümlichen Umstand, dass die in kleinen Häufchen bis in den Winter hinein auf dem Felde liegenden Lupinen in der Regel keine Lupinose erzeugen, während gleichzeitig gemähte Lupinen desselben Feldes oft diese Krankheit hervorrufen, wenn sie trocken eingeheimst oder in grösseren Feimen aufs beste conservirt wurden. Bei den in kleinen Häufchen liegenden Lupinen wird das etwa gebildete Ictrogen durch den Regen ausgelaugt!

Um zu versuchen, ob das Ictrogen durch trockne Wärme zerstörbar sei, wurde ein Theil der oben erwähnten Sorauer Lupinen in dem Trockenschrank des Laboratoriums allmälig erwärmt, und dann 3 Stunden hindurch einer gleichmässigen Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Es genügten 2050 g dieser gedörrten Lupinen, um ein Mutterschaf durch Lupinose (am 8. Tage nach Beginn der Fütterung) zu tödten. Das zuweilen empfohlene Darren der Lupinen führt sonach nicht zur Beseitigung der Gefahr. — Dass dagegen durch Dämpfen dieselbe verhütet wird, bestätigen auch die neueren Versuche des Vf.'s. Von den erst ewähnten so stark giftig wirkenden Sorauer Lupinen, bei welchen noch nicht volle 2 Pfund erfordert wurden, um Absterben an Lupinose herbeizuführen, konnte bei Anwendung des Dämpfens ein Schaf 179 Pfd., also das 90fache aufnehmen, ohne dass irgend welcher Nachtheil sich zeigte. Soll aber das Dämpfen durchaus sicher wirken und zur gänzlichen Zerstörung des Ictrogens führen, dann muss es mehrstündig und bei 1 Atmosphäre Ueberdruck ausgeführt werden. Wird nur ein gewöhnlicher Futterdämpfer ohne stärkere Dampfspannung in Anwendung gebracht, bei welchem die Temperatur nur 100—105° C. erreicht, so wird wohl eine wesentliche Verminderung der Gefahr

herbeigeführt, diese aber nicht völlig beseitigt, wie folgende Versuchsergebnisse zeigen. Von dem zu zweit erwähnten Lupinenrauhfutter, bei welchem noch nicht 3 Pfd. Lupinen nöthig waren, um ein Schaf zu tödten, wurde in einem gewöhnlichen Futterdämpfer zwei Stunden hindurch bei 100—105° C. soviel gedämpft, als 8 Schafe consumirten. Dieselben zeigten bei dieser Fütterung keinerlei Störungen der Gesundheit, nur nahmen sie das gedämpfte Rauhfutter nicht anhaltend gut auf, der Tagesconsum reducirte sich von 2 Pfd. allmälig auf 1 Pfd. pro Stück. Nach dreiwöchentlicher Fütterung, bei welcher die Thiere pro Stück durchschnittlich 33 Pfd. Lupinenrauhfutter aufgenommen hatten, wurde bei einigen Schafen eine leichte Gelbfärbung im Auge erkennbar, im Uebrigen waren sie in ihrem Verhalten noch ganz normal. Am 22. Tage liess Vf. eines der Thiere (eine Jährlingsmutter) schlachten. Die Section ergab, dass die Gelbsucht bereits in bedeutendem Maasse entwickelt war, namentlich zeigte die Leber die Beschaffenheit, wie sie bei deutlich ausgeprägter Lupinose beobachtet wird. Infolge dieses Befundes wurden nur noch 2 Thiere mit gedämpftem Lupinenrauhfutter weiter gefüttert, 5 andere erhielten fernerhin keine Lupinen, sondern Luzernenheu und Rübenschnitzel. Von den letzteren starb eine Zaupelmutter am 21. Tage nach Aufhören der Lupinenfütterung an den Folgen der Lupinose; die übrigen 4, mit gewöhnlichem Futter weiterhin ernährten Thiere haben keinerlei Zeichen von Gesundheitsstörungen wahrnehmen lassen und befinden sich noch jetzt, 89 Tage nach Aufhören der Verabreichung von gedämpften Lupinen in bestem Gesundheitszustande. Von den beiden Schafen, welche mit bei 100° gedämpftem Lupinenrauhfutter weiter gefüttert wurden, starb das eine am 46. Tage nach Beginn des Versuches an der Lupinose, es hatte im Ganzen 53 Pfd. Lupinenrauhfutter aufgenommen. Das andere Schaf lebt noch, hat während eines Zeitraumes von 110 Tagen 106 Pfund Lupinenrauhfutter gefressen, und lässt bis jetzt nicht das geringste Anzeichen von Lupinose oder sonstiger Krankheit erkennen. Hieraus ergiebt sich, dass zweistündiges Dämpfen ohne Ueberdruck wohl die Gefahr erheblich vermindert, aber nicht gänzlich aufhebt. Es ist daher dringend zu rathen, das Dämpfen bei einer Atmosphäre Ueberdruck auszuführen.

E. v. Wolff, Ueber die *Bedeutung der Kieselsäure für die Haferpflanze.* Die Versuche wurden in wässerigen Lösungen ausgeführt, denen man gar keine, wenig oder viel Kieselsäure zusetzte. Das Verhältniss der Körner zum Stroh war in den Lösungen ohne Kieselsäure durchschnittlich = 1 : 5,05, mit wenig Kieselsäure = 1 : 3,22 und mit viel Kieselsäure = 1 : 2,67. In einer kleineren Versuchsreihe, welche unter etwas anderen äusseren Umständen, aber mit denselben Lösungen und zwar bei $^1/_4$ pro Mille Concentration derselben angestellt wurde, war das Verhältniss der Körner zum Stroh noch mehr differirend, nämlich in gleicher Reihenfolge 1 : 12,67, 1 : 3,83 und 1 : 1,66. Ueberall aber ist die günstige Wirkung der von der Pflanze aufgenommenen Kieselsäure für die Production einer grösseren Anzahl von vollkommenen Körnern sehr deutlich ausgesprochen; ausserdem scheint die besonders kieselreiche Lösung der Gesammtmenge der Trockensubstanz, Körner und Stroh zusammengenommen, etwas erhöht zu haben. Weitere interessante Ergebnisse sind von der chemischen Untersuchung der Ernten, zunächst von der Bestimmung der Gesammtreinasche und des Kieselsäuregehalts derselben zu erwarten. (Landwirthsch. Vers.-Stat. **26.** 415—17.)

A. Danilewsky, Ueber das *Myosin,* seine Darstellung, Eigenschaften, Umwandlung in *Syntonin* und Rückbildung aus demselben. Zur Darstellung nimmt Vf. statt Kochsalz Salmiak, welcher ein grösseres Lösungsvermögen für Myosin besitzt als jenes. Das fein zerhackte und mit Wasser ausgelaugte, fettfreie und sehnenfreie Fleisch wird schwach ausgepresst, mit einer 10—20procentigen Salmiaklösung eingerührt und mehrere Stunden ruhig stehen gelassen, dann colirt und durch Papier filtrirt, wodurch man eine nicht fadenziehende, opalisairende Flüssigkeit erhält. Diese vertropft man in Wasser und erhält ein feines zartes Gerinnsel, welches nach dem Abspülen mit *wenig* Wasser die Eigenschaften des normalen Myosins besitzt.* Es bindet Mineralsäuren, enthält Kalk, Magensäure und Phosphorsäure, vermag starke Basen nicht zu binden, wird von 50procentigem heissem Alkohol gelöst, und die Lösung trübt sich bei stärkerer Abkühlung nicht; wird es in concentrirter Salzlösung durch Erhitzen coagulirt, so enthält die klare, filtrirte Lösung eine ansehnliche Menge Calcium; durch angesäuerte Pepsinlösung wird es leicht, schnell und vollständig, durch alkalische Trypsinlösung aber langsam und unvollständig peptonisirt. In salzsaurer Lösung geht es, wenn die Säure in einem kleinen Ueberschuss vorhanden ist, bei einer Temperatur von 40—50° rasch in Syntonin über; hierbei wird der Salzsäureüberschuss zum Abspalten des mit dem Myosin lose verbundenen Calciums verbraucht. Von dem *Syntonin* giebt Vf. noch folgende Eigenschaften an, welche zu seiner

---

* Durch Einwirkung von viel Wasser erleidet es eine Veränderung, welche sich namentlich darin äussert, *dass es aufquillt und* unlöslich in Salmiak und in Salzsäure wird.

besseren Charakterisirung dienen können. Es bindet bei gewöhnlicher Temperatur Säuren, entzieht zwischen 0,5 und 0,7 p. c. Calcium, Magnesium und Phosphorsäure, seine Asche ist neutral; in 10—20procentiger Salmiaklösung löst es sich nicht, und kann auf diese Weise vom Myosin getrennt werden. In dem letzten Theile der Untersuchung werden die chemischen Vorgänge bei den Verwandlungen des Myosins besprochen. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 158—84. 23. März. [30. Jan.] Genf.)

F. Röhmann, Ueber *saure Harngährung*. Hierunter versteht man das Stadium der Harnfäulniss vor dem Eintritte der alkalischen Gährung. Ueber das Wesen derselben haben verschiedene Ansichten geherrscht. Nachdem BERZELIUS Milchsäure aus dem Harn dargestellt zu haben glaubte, nahm SCHERER an, dass sich bei der sauren Harngährung, aus dem sich unter Einwirkung des Blasenschleims zersetzenden „Harnpigmente", oder was dasselbe bedeutete, dem „Extractivstoffe" des Harnes Milchsäure bilde, dass diese das im Harn gelöste harnsaure Natron zersetze, und durch Abscheidung von Harnsäure die Bildung eines Sediments bewirke. Diese Ansicht wurde unter anderen auch von LEHMANN vertreten, doch ist es nicht gelungen, während der sauren Gährung Milchsäure aus dem Harn abzuscheiden. LIEBIG im Gegentheil wies nach, dass diese weder im frischen, noch im gefaulten Harne vorkomme, und dass die saure Gährung des Harns durch das Vorhandensein von sauren phosphorsauren Salzen bedingt sei. Zugleich erklärte er diejenige Erscheinung, welche als ganz besonders charakteristisch für die „Gährung" oder „spontaner Harnzersetzung" angesehen wurde, nämlich die Bildung des Sedimentes, durch die Beziehung von harnsauren Alkalien zu den phosphorsauren Salzen. Dies bestreitet VOIT, welcher gemeinschaftlich mit A. HOFMANN zeigte, dass die Menge der Säure im Harn stetig abnehme und zu keinem Zeitpunkte sich steigere, und dass dies durch die Bildung von neutralem phosphorsauren Alkali, welches durch Umsetzung des in jedem sauer reagirenden Harne vorhandenen sauren phosphorsauren Natrons mit harnsaurem Alkali entsteht, erfolge.

Vf. hat die Frage einer erneuten Prüfung unterworfen, indem er bei zahlreichen normalen und anderen Harnen durch Titrirung die Säuremenge in frischem Harn vor Eintritt der alkalischen Reaction bestimmte, um zuzusehen, ob eine Zu- oder Abnahme stattfinde. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde auch zugleich das Ammoniak bestimmt, und endlich richtete er seine Aufmerksamkeit auch auf Aetherschwefelsäuren und die im Harn sich bildende salpetrige Säure. Diese Versuche haben nun gezeigt, dass eine saure Harngährung in dem Sinne von SCHERER nicht existirt. Nur ganz ausnahmsweise zeigt der saure Harn eine Zunahme seiner Säuremenge. Dieselbe ist dann ein mehr zufälliges Ereigniss, bedingt durch das Vorkommen von Substanzen, welche gährungsfähig sind und bei dieser Gährung Säure bilden, wie Alkohol, Zucker und ähnliche. Für gewöhnlich bleibt die anfangs vorhandene Säuremenge, ebenso wie die Menge des Ammoniaks kürzere oder längere Zeit unverändert, dann nimmt die durch Natronlauge neutralisirbare Säure ab, das Ammoniak zu, bis durch weitere Entwickelung desselben die Reaction des Harnes alkalisch wird. Noch während der Harn sauer reagirt, tritt ebenso wie in von Anfang an alkalisch reagirendem Harne eine gleichmässige Trübung des anfangs klaren Harnes ein, und mit ihr die Reaction auf salpetrige Säure. Die salpetrige Säure selbst kann möglicherweise zum kleinen Theil schon im frischen Harne enthalten sein, zum Theil bildet sie sich durch Fermentwirkung von Spaltpilzen aus dem wahrscheinlich in jedem Harne vorkommenden Salpeter, vielleicht entsteht sie im faulenden Harne in grösserer oder geringerer Menge durch Oxydation auch aus dem Ammoniak. Die salpetrige Säure nimmt allmälig ab und verschwindet früher oder später; sie kann noch vorhanden sein, wenn der Harn bereits alkalisch reagirt. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 94—121. 23. März. [24. Jan.] Berlin. Physiol. Inst.)

J. Forster, Ueber die *Zusammensetzung der Frauenmilch*. (Ber. Chem. Ges. **14.** 591—93. 28. [4.] März. Amsterdam.)

Albrecht Kossel, Ueber die *Herkunft des Hypoxanthins in den Organismen*. Nachdem Vf. das Hypoxanthin als ein Zersetzungsproduct des Nucleïns der Hefe nachgewiesen (**80.** 571), hat er seine Untersuchungen auch auf andere Nucleïnarten ausgedehnt, und zwar auf das Eiternucleïn (Sulfonucleïn). In beiden Fällen wurde Hypoxanthin erhalten, und zwar wird diese Abspaltung schon durch verhältnissmässig schwache Agentien bewirkt. Ueber die quantitativen Verhältnisse konnte noch nichts Bestimmtes festgestellt werden. Die Annahme, dass die Eiweisskörper diejenigen Substanzen seien, aus denen sich das Hypoxanthin in den Organismen bilde (eine Annahme, welche experimentell bestätigt schien, nachdem SALOMON aus Fibrin durch verschiedenartige chemische Einwirkungen Hypoxanthin gewann, was von CHITTENDEN bestätigt wurde), gegenüber den obigen Resultate nicht für stichhaltig, da eine Verunreinigung des Fibrins mit weissen Blutkörperchen, welche Nucleïn enthalten, nicht zu vermeiden ist. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 152 bis 157. 23. März. [16. Febr.] Strassburg.)

B. A. van Dam, Ueber die *Phosphorsäureausscheidung bei den Menschen.* Der Phosphorsäuregehalt der verschiedenen Gewebe des Organismus ist wechselnd. Er hängt an an erster Stelle ab von der direct vorangehenden Phosphorsäureeinfuhr, an zweiter Stelle von der Phosphorsäureeinfuhr der vorangegangenen Tage, und an dritter Stelle von der chemischen Verbindung, in welcher die Säure eingeführt wurde. Die Ausscheidung hängt ab vom Phosphorsäuregehalt des Organismus und insbesondere von dem des Blutes. Sie hängt ab von dem Innervationszustande der Nieren, wird begünstigt durch Depressionszustände des Gehirns und ist bei Excitationszuständen niedrig. Vermehrte Wassereinfuhr vermindert den Gehalt. Während 24 Stunden braucht trotzdem keine vermehrte Phosphorsäureausscheidung zu bestehen, weil während der Nacht eine Compensation möglich ist. (Inaug.-Dissert. 1880. Leiden; Med. C.-Bl. **19.** 304. 16. April.)

A. Danilewsky, Ueber die *Verschiedenheit der Hydratationsvorgänge bei der Peptonisation unter verschiedenen Bedingungen.* (Vergl. **80.** 769—72; Med. C.-Bl. **19.** 66—69 und 81—83. 22. [29.] Jan.)

A. Danilewsky, *Der chemische Charakter der Peptonisation.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 19—23. Januar. [30. August 1880] Genf.)

Th. Cash, Ueber den *Antheil des Magens und des Pankreas an der Verdauung der Fette.* — Hunde, welche vorher mindestens 18 Stunden gefastet hatten, wurden 4 Stunden nach einer aus Fett und Stärkemehl bestehenden Nahrung getödtet, der Dünndarm durch mehrfache Umschnürungen in etwa fusslange Stücke zerlegt, dann die Darmstücke der Reihe nach geöffnet, ihre Reaction geprüft und der Inhalt in ein Becherglas übertragen. Der Darminhalt wurde mit warmem Wasser angerührt, durch Leinwand gegossen und auf die Centrifuge gebracht. Der Inhalt des Dünndarms zeigte regelmässig vom Pylorus bis zum Blinddarm saure Reaction, das Fett hatte Tropfenform, eine Emulsion wurde nie beobachtet. Da die Lymphgefässe Fett in emulgirter Form enthielten, so kann nach diesem Versuch Fett in nicht emulgirter Form resorbirt werden. Weitere Versuche wurden mit vollkommen neutralem Fett ausgeführt, um festzustellen, ob im Darm eine Spaltung von Fett stattfinde. Es fand sich a. im Mageninhalt neutrales Fett, Fettsäure und (wahrscheinlich) Milchsäure; b. im Inhalt des Dünndarms neutrales Fett, Fettsäure, wenig Gallensäure und wahrscheinlich Milchsäure; c. der Chylus enthielt neutrales Fett und Fettsäure. Auch bei einem Hunde, dem einige Tage vorher die Pankreasgänge unterbunden waren, enthielten die Chylusgefässe nach Fettfütterung Emulsion. — Nach diesen Versuchen kann also schon im Magen eine Spaltung der Fette stattfinden. In der That gelang es dem Vf., durch Digestion von Magenschleimhaut mit Fetten und verdünnter Salzsäure eine allerdings nicht sehr erhebliche Bildung von fetten Säuren nachzuweisen. (Arch. f. Anat. u. Physiol. 1880. 323; Med. C.-Bl. **19.** 238. März).

J. Seegen und F. Kratschmer, Ueber *Zuckerbildung in der Leber.* (Pflüg. Arch. **24.** 467—87.)

E. Steinauer, Ueber die *Abspaltung von Brom aus gebromten aromatischen Verbindungen im Organismus.* Vf. zeigt durch ein Citat aus einer früheren Arbeit, dass das Versuchsresultat von Preusse, nach welchem p-Bromtoluol im Organismus keine durchgreifende Oxydation erleidet (S. 166), nicht, wie Preusse irrthümlich annimmt, mit seiner (des Vfs.) Erfahrung bezüglich Brombenzol im Widerspruch steht. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 211—12. 23. [5.] März.)

Julius Donath, *Physiologische und physiologisch-chemische Wirkungen des Chinolins.* Das Chinolin besitzt antiseptische, antizymotische und antipyretische Eigenschaften. Es verhindert in 0,2 procentiger Lösung die Fäulniss des Harnes, des Leimes, die Milchsäuregährung; in 0,4 procentiger Lösung hemmt es die Fäulniss des Blutes vollständig und verzögert in hohem Grade die Gerinnung der Milch; endlich vernichtet es in 1 procentiger Lösung die Gerinnungsfähigkeit des Blutes. Mit Eiweiss geht es eine bei tieferer Temperatur coagulirende Verbindung ein. Bei so zahlreichen Analogien mit dem Chinin darf man wohl hoffen, dass das Chinolin sich auch als antiseptisches Mittel bewähren werde. (Ber. Chem. Ges. **14.** 178—87. 14. Febr. [21. Jan.] Baja.)

Ch. Richet und R. Moutard-Martin. Ueber die *physiologische Wirkung des Harnstoffes und der Ammoniaksalze.* Die Vff. haben die von anderen Autoren bereits erkannte Unschädlichkeit des Harnstoffes von neuem bestätigt; es konnten bei einem Hunde von mittlerer Grösse Dosen bis zu 50 g ins Blut eingespritzt werden, ohne dass der Tod unmittelbar darnach erfolgte. Bestimmungen der Harnstoffmenge im Blut ergaben, dass schon ganz kurze Zeit nach dem Einspritzen nur etwa der achte Theil des Harnstoffes im Blute wieder gefunden werden konnte. Derselbe geht sofort in die Gewebe und die Flüssigkeiten des Organismus über, auch wird ein bedeutender Theil durch den Magen und den Darm abgesondert. Bei einem Versuche wurden in der reichlich vorhandenen Magenflüssigkeit 14 g und im Speichel 5 g per Liter gefunden, und es ist nicht zweifelhaft, dass auch durch die Lymphe, die Muskeln und das Parenchym eine gleiche Abscheidung

aus dem Blute stattgefunden hat. Die Elimination des Harnstoffes durch die Nieren dagegen erfolgt mit grosser Langsamkeit wie die folgenden Versuche beweisen.

	Harnstoff		Dauer der Ausscheidung
	eingespritzt	ausgeschieden	
Erster Versuch	100 g	30 g	4 Stunden
Zweiter Versuch	50	16	16
Dritter Versuch	50	15	17
Vierter Versuch	160	17	5

Besonders bemerkenswerth, aber schwer zu erklären ist der Umstand, dass durch die Einspritzung von Harnstoff zwar eine vermehrte Abscheidung des Harnes, aber damit zugleich eine Verminderung des Procentgehaltes des letzteren an Harnstoff bewirkt wird, sodass sich das paradoxe Resultat ergiebt, dass durch die Einspritzung einer concentrirten Harnstofflösung die Elimination des Wassers mehr als die des Harnstoffes gesteigert wird. Dies ergiebt sich aus den folgenden Versuchen mit grosser Bestimmtheit.

		Menge des Harnstoffes in 10 Minuten	Harnstoff im Liter	Gesammtmenge des Harnstoffes	Differenz des Gehaltes im Liter
1. Vers.	vor der Injection	9,0 g	37,0 g	0,330 g	
	nach d. Injection von 50 g	51,4	26,0	1,340	—11,0 g
2. Vers.	vor der Injection	3,5	29,5	0,1030	
	nach d. Injection von 50 g	50,0	22,0	1,100	— 7,5
3. Vers.	vor der Injection	7,5	58,0	0,430	
	nach d. Injection von 100 g	142,0	24,3	3,450	—33,7
4. Vers.	vor der Injection	3,0	38,4	0,110	
	nach d. Injection von 160 g	40,0	32,5	1,300	— 5,9

Die Vff. haben auch constatirt, dass man relativ grosse Mengen von Chlorammonium unter die Haut einspritzen kann, ohne dass der Tod dadurch bewirkt wird (einem Kaninchen 1 g, einem Hunde 8 g). Dies scheint zu beweisen, dass die neutralen Ammoniaksalze, wenn sie nicht direct in das venöse Blut eingespritzt werden, nicht besonders giftig sind, und dass man bei der Urämie den Tod der Nichtelimination der Ammoniaksalze des Harns nicht zuschreiben darf. Der Magenschleim von Hunden, die an Urämie gestorben waren, ist sehr ammoniakreich. Eine kleine Menge dieses Schleimes mit reiner Harnstofflösung in Berührung gebracht, setzte diese rasch in Gährung, als enthielte sie ein Ferment. (C. r. **92**. 465—67. [28*.] Febr.).

Ch. Richet. Ueber *Gährung des Harnstoffes.* In Bezug auf die letzten Worte der vorstehenden Notiz bemerkt Vf., dass auch der Magenschleim von Hunden, die auf irgend eine andere Weise gestorben sind, den Harnstoff gleich in Gährung versetzt; ebenso der Magenschleim von Menschen, Kaninchen etc. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass diese Gährung durch ein organisirtes Ferment (*Torula*, Pasteur und Van Tieghem) veranlasst wird. Ist die Harnstofflösung sehr concentrirt (100 g im Liter) so tritt keine Fäulniss ein, und man beobachtet nur eine sehr regelmässige ammoniakalische Gährung. Andere organisirte Gewebe haben eine analoge Wirkung. Ein Fragment Muskelgewebe, welches in eine Harnstofflösung gebracht wird, veranlasst ebenfalls die Gährung; ist aber der Muskel zerquetscht, oder die Lösung wenig concentrirt, so bilden sich Bacterien, welche Fäulniss veranlassen und die Ammoniakgährung fast ganz unterdrücken. Versucht man, dieses organisirte Fragment zu cultiviren, so bemerkt man, dass es sich nur entwickelt, wenn die Nährlösung Eiweisskörper enthält. Hieraus erklärt es sich vielleicht, dass der Harn nur dann in ammoniakalische Gährung übergeht, wenn er infolge einer Entzündung der Harnblase Schleim oder Eiweiss enthält. Es kann kaum zweifelhaft sein, dass diese Zersetzung des Harnstoffes auch im Magen lebender Thiere von statten gehen kann, sobald durch Exosmose Harnstoff in die Verdauungsflüssigkeiten eingetreten ist; demgemäss würde die Bildung von Ammoniak bei der Urämie auf eine Gährung des Harnstoffes im Magen,

veranlasst durch niedere Organismen, zurückzuführen sein. (C. r. **92.** 730—31. 20. März. Paris. Soc. Chim.).

O. Lietzenmayer. Vergleichende Untersuchung *zweier deutscher Pepsinpräparate.* Vf. hat das WITTE'sche und das FINZELBERG'sche Pepsin auf ihre verdauende Wirkung hin geprüft und gefunden, dass das letztere, sowohl vermöge seiner physikalischen Beschaffenheit als insbesondere seiner verdauenden und peptonisirenden Wirkung, dem WITTE'schen wenn nicht überlegen ist, doch mindestens mit ihm auf gleiche Stufe gestellt werden kann. (Arch. Pharm. [3] **18.** 207—10. Ende März. München.)

James Blake, Ueber den *Zusammenhang der molekularen Eigenschaften anorganischer Verbindungen und ihre Wirkung auf den lebenden thierischen Organismus.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 394—98. 14. März [12. Jan.] Calistoga. Californien.)

D. Dubelir, Ueber den Einfluss des fortdauernden Gebrauches von *kohlensaurem Natron auf die Zusammensetzung des Blutes.* Als Versuchsthiere kamen Hunde in Verwendung; dieselben wurden mit gemischter Kost gefüttert, und erhielten während längerer Zeit (2—6 Wochen) täglich eine gewogene Menge von krystallisirtem kohlensauren Natron (3—6 g). Von der dem Carotis entnommenen Blute dieser Thiere wurden einerseits Aschenanalysen, andererseits quantitative Bestimmungen des Gehaltes an festen Bestandtheilen und an Stickstoff (Eiweiss) ausgeführt. Die Resultate der Analysen lassen folgende Schlüsse zu:

1. Die alkalische Beschaffenheit der Blutasche erfährt bei fortdauerndem Gebrauche grösserer Gaben von Soda eine kleine, immerhin aber merkliche Vergrösserung, die mit der täglichen Menge der eingeführten Soda und der Zeitdauer, während welcher sie eingeführt wird, wächst. 2. Kali wird in der Blutasche nicht durch Natron substituirt. 3. Natron wird im Blute nicht angehäuft. 4. Der Eisengehalt wird, wie schon NASSE bemerkt, nicht vermindert. 5. Der Gehalt des Blutes an festen Bestandtheilen, sowie an Stickstoff (Eiweiss) wird durch den innerlichen Gebrauch von Soda nicht in solchem Grade verändert, dass er die normalen Grenzen überschritte, welche letzteren allerdings sehr schwankend gefunden wurden. So fand COLLARD DE MARTIGNY 17,6 p. c., FORSTER 22,2 p. c. (Wien. Anz. 1881. 92—93. [7.*] April.)

W. Funke und **C. Kreuzhage,** Ueber die *Verdaulichkeit verschiedener Arten ausländischer Oelkuchen.* (Landwirthsch. Vers.-Stat. **26.** 417—18.)

Alex. Müller, Ueber die Unterbringung und *Verwerthung der städtischen Abfallstoffe.* Vf. spricht sich eingehend über die mangelhaften Erfolge der Spüljauchenrieselung aus. (Naturf.-Vers. Danzig; Landwirthsch. Vers.-Stat. **26.** 365—74.)

R. Kemper, Beiträge zur *Trinkwasserfrage.* Vf. theilt 21 Analysen von Wässern verschiedener Brunnen des Dorfes Bissendorf mit, welche sämmtlich ausserordentlich reich an salpetriger Säure und Chlor sind, ohne dass eine nachtheilige Wirkung auf die Gesundheit innerhalb eines Zeitraumes von 22 Jahren bemerkt worden wäre. (Arch. Pharm. [3.] **18.** 203—7. Ende März. Bissendorf.)

Sulliot, Ueber die Anwendung der *Bleikammerkrystalle.* (Vgl. GIRARD und PABST S. 214.) Vf. benutzt die nitrose Schwefelsäure zur Desinfection geschlossener Räume etc., indem er durch Uebergiessen jener mit Wasser eine beträchtliche Menge von Stickoxyd entwickelt. Um die Entwickelung des letzteren allmälig von statten gehen zu lassen, stellt er in den zu desinficirenden Räumen poröse Gefässe auf, welche mit nitroser Schwefelsäure gefüllt sind. Diese zersetzt sich, indem sie durch die Wände sickert mit dem Wasserdampfe der Luft, und bildet hierbei eine hinreichende Menge nitroser Dämpfe, um jede Infection der Luft zu beseitigen und alle Sorten von Keimen zu tödten. In bewohnten Räumen, z. B. in Krankenzimmern, muss aber dieser Process gemildert werden. Vf. umgiebt deshalb das poröse Gefäss mit einem zweiten, welches Aethylalkohol enthält. Hierbei bildet sich Salpeteräther, welcher eine gewisse Menge nitroser Gase maskirt, so dass sie leicht von den empfindlichsten Personen ertragen werden. (C. r. **92.** 881 bis 882. [4.*] April. Paris.)

Kleine Mittheilungen.

Verhalten des Copals zu Lösungsmitteln, von AUGUST VOGEL. Die Eigenschaften des Copals, wie solche von BERZELIUS und vielfach in verschiedenen Handbüchern geschildert werden, haben keineswegs für alle Copalsorten Geltung, sondern beziehen sich im Einzelnen nur auf gewisse Copalsorten. Bei den so überaus verschiedenen Copalsorten des Handels ist die bisher *übliche einfache Bezeichnung „Copal“* thatsächlich viel zu allgemein gefasst. Aus der An-

gabe des spec. Gewichtes, welches nach BERZELIUS von 1,045 bis 1,139 wechselt, giebt sich schon von vornherein zu erkennen, dass hier von mannichfachen Copalsorten die Rede ist. Die Erfahrung, dass campherhaltige Alkoholdämpfe sich ganz besonders eignen, Copal in Lösung zu bringen, ist schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts gemacht worden; allein es glückte doch nur mit einigen Copalsorten, mit allen, sagt BERZELIUS, „geht es nicht.“ Ebenso wenig hat sich die Einwirkung reiner Alkoholdämpfe ohne Campher unter allen Umständen bewährt.

Eine für die technische Anwendung des Copals wichtige Beobachtung beruht auf dem fractionirten Zusatze des Alkohols. Wird nämlich zu einer mit Aether aufgequollenen syrupdicken Copalmasse erwärmter Alkohol in kleinen Portionen allmälig zugegeben, so löst sich der Copal und kann die Lösung durch Alkohol noch verdünnt werden. Setzt man aber kalten Alkohol auf einmal zu, so gerinnt der gelöste Copal, ohne sich in einem Ueberschusse von Alkohol wieder zu lösen.

Im allgemeinen ist die Ansicht vorherrschend, dass die Löslichkeit des Copals in einem gewissen Zusammenhange mit seinem Sauerstoffgehalte stehe, d. h. je mehr ein Copalharz Sauerstoff enthält, um so bedeutender ist seine Löslichkeit in Alkohol und umgekehrt. Vf. hat schon bei einer anderen Gelegenheit gezeigt, dass diese Ansicht nicht für alle Fälle zutrifft. Die Vergleichung des Sauerstoffgehaltes des in Alkohol vollkommen löslichen Bestandtheiles des Copals mit dem darin vollkommen unlöslichen Bestandtheil weist darauf hin, dass von einem bedeutenden Einflusse des Sauerstoffgehaltes auf die Löslichkeitsverhältnisse kaum die Rede sein könne. Durch Schmelzen des Copals wird bekanntlich ebenfalls dessen Löslichkeit in Alkohol erhöht; man hat auch diese Erscheinung auf eine Art Oxydation bezogen. Nach mannichfachen Versuchen beträgt der Gewichtsverlust durch Erwärmen und Schmelzen des Copals 3—9 p. c., je nach Intensität und Dauer der erhöhten Temperaturanwendung. Bei Eintritt des höheren Procentverlustes war stets schon eine starke Bräunung der geschmolzenen Masse wahrnehmbar. Es ist somit wahrscheinlich, dass die flüchtigen Destillationsproducte sauerstoffhaltig sind, und dass daher die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse in einer durch Temperaturerhöhung bedingten Anordnung der Moleküle hervorgebracht sind.

In Betreff des vielfach empfohlenen Zusatzes mechanisch wirkender Substanzen um die Löslichkeit des Copals zu vermehren, haben hierüber angestellte Versuche gezeigt, dass eine Beimischung von Glaspulver, vorher gepulverten Flussspathes oder Schwefelantimons zu Copalpulver dessen Löslichkeit in kochendem Alkohol nur um ein Geringes steigerte. Wird dagegen gepulverter Copal mit Stücken Flussspath oder Schwefelantimon zu zartem Pulver ungefähr im Verhältniss von 1 : 7 zusammengerieben, so ist eine wesentliche Steigerung auf die Löslichkeitsverhältnisse des Copal bemerkbar. Der hierdurch erzielte Vortheil ist als rein mechanische Einwirkung zu betrachten. Durch das Zusammenreiben der viel härteren Substanzen mit dem schon gepulverten Copal wird nämlich während der mechanischen Zertheilung derselben eine viel weitergehende Verkleinerung des dazwischenliegenden Copalpulvers bewirkt, — eine Verkleinerung, wie sie beim Pulvern des Copals für sich allein durchaus nicht hervorgebracht werden kann. Man erhält auf diese Weise Copal auf mechanischem Wege in seiner höchst möglichen Vertheilung, daher auch das sofortige Aufquellen des so behandelten Copals beim Uebergiessen mit Alkohol, wie solches sonst nur Aether, Campher etc. bewirken können. Zugleich aber halten die beigemengten Substanzen die Copaltheilchen getrennt, weshalb eine intensivere Einwirkung des Lösungsmittels stattfindet. Es ist nicht zu bezweifeln, dass, wenn man nur soviel heissen Alkohol zusetzt, als zur Entstehung der gleichmässigen kleberigen Masse nöthig ist, und diese längere Zeit digeriren lässt, auf späterem Zusatz einer grösseren Menge heissen Alkohols sich wohl eine vollständige Lösung bewirken lasse. Die bei des Vf.'s Versuchen zur Lösung verwandte Zeit war eine sehr kurze; es sollte zunächst nur gezeigt werden, ob die angeführte Behandlungsweise einen Einfluss ausübe und zwar bei allen Copalsorten, also auch bei den sogenannten „widerspänstigen“.

Die erhaltenen Lösungen waren völlig klar und ungetrübt, von schwachgelber Farbe. Auf Glasflächen trocknete die Lösung unter Zurücklassen einer festen, völlig durchsichtigen, fast ungefärbten Firnissschicht, die von kaltem Alkohol und Aether fast gar nicht, leichter von heissem Alkohol gelöst werden konnte. Ueber der Flamme erhitzt, verbreiteten sich angenehm riechende Dämpfe. Einige Versuche mit frischem Terpentinöl zeigten ähnliches Verhalten des Copals wie mit Alkohol.

Die Bedeutung des möglichst feinen Vertheilens des Copals auf dessen Anwendbarkeit als Firniss ergibt sich nach aus einem vom Vf. schon früher angestellten Versuche. Er hat nämlich den in absolutem Alkohol völlig unlöslichen Rückstand einer Copalsorte, fein gepulvert und geschlämmt mit Aether, worin er sich ebenfalls nicht löst, auf Metalloberflächen aufgetragen. Man erhält dadurch eine gefirnisste Fläche, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol durchaus nicht angegriffen wird.

Für die technische Verwendung der Copale im Allgemeinen dürften die gewonnenen Resultate *nicht ohne alles Interesse* sein. Unter den angegebenen Verhältnissen wird die raschere Löslich*keit vervollständigt* und weil die Copale bei dieser Behandlungsweise vorher keiner derartigen

Veränderung unterliegen, wie sie durch Rösten oder Schmelzen stets eintreten, oder weil keine Substanzen beigemengt werden müssen, die beim nachfolgenden Gebrauche sich nachtheilig erweisen, so werden die erhaltenen Producte um so werthvoller.

Nach des Vf's. neueren Versuchen hat sich als besonders günstiges Lösungsmittel für Copal der Amylalkohol ergeben. Copalpulver in der Wärme mit Amyloxydhydrat behandelt, zeigt alsbald Aufquellen, und bei weiterer Erhitzung bis zum Kochen tritt vollständige Lösung ein. Da der Siedepunkt des Amylalkoholes bei 132° C. liegt, so ergiebt sich schon durch die Möglichkeit der Anwendung einer höheren Temperatur der wesentlich geförderte Einfluss auf das Löslichkeitsverhältniss. Die klare Lösung des Copals in Amylalkohol auf Glasflächen oder polirte Metallgegenstände ausgebreitet, zeigt eine fast farblose Schicht eines durchsichtigen Firnisses. Die Amylalkohollösung des Copals wird durch Zusatz von absolutem Alkohol theilweise präcipitirt. Der Niederschlag löst sich durch weiteren Zusatz von Amylalkohol. Eine Copalsorte, die mit absolutem Alkohol gekocht nur geringfügig in Lösung übergeht, kann durch Zusatz von Amylalkohol zum absoluten Alkohol in viel grösserer Menge gelöst werden, jedenfalls trägt dieser Zusatz zur Löslichkeit in absolutem Alkohol sehr wesentlich bei und man erhält auf solche Weise eine wasserhelle, durch Amylalkohol vermittelte weingeistige Copallösung. Vermengt man Copalpulver mit Chloralhydrat und kocht nur mit absolutem Alkohol, so erscheint auch hierdurch die Löslichkeit des Copals bedeutend vermehrt. In Chloroform scheint die Löslichkeit ähnlich wie in absolutem Alkohol zu sein. (Bayer. Ind.- u. Gewerbebl. 1881. 102; Pol. Notizbl. **36.** 92 bis 95. März.)

Notizen über die Quebrachorinde, von A. Hansen. — Veranlasst durch die Mittheilungen von Hesse (S. 162) weist Vf. auf einige Punkte in Betreff der Verschiedenheit der im Handel befindlichen Quebrachorinden hin. Schon in den ersten Sendungen der Quebrachorinde fanden sich Stücke, welche bei sonst ähnlichem Aussehen und bei ganz gleichem anatomischen Bau eine auffallende Farbenverschiedenheit der inneren Rindenschicht zeigten. Bei einem Theil der Rinde war die innere Schicht dunkelbraun, bei anderen Stücken gelblich weiss. Vf. hat auf diese Verschiedenheit aufmerksam gemacht, konnte aber damals bei beschränktem Material keine Erklärung für diese Thatsache geben. Durch Untersuchung weiterer Sendungen stellt sich heraus, dass die verschieden gefärbten Rinden von zwei Varietäten von Aspidosperma Quebracho Schl. stammen. Die eine Varietät findet sich in der Provinz Cordoba, die andere in der Provinz Salta. Der Baum von Salta zeigt bei im Wesentlichen gleichem Habitus einige morphologische und physiologische Unterschiede von dem Baume der Provinz Cordoba. Schon 1876 hat M. Siewert darauf aufmerksam gemacht, dass die beiden in Cordoba und Salta wachsenden, mit demselben Namen bezeichneten Bäume entweder nicht identisch oder durch das verschiedene Klima verändert wären. Siewert hält das Erstere für wahrscheinlicher. Die Unterschiede beider Bäume zeigen sich namentlich in der Gestaltung der Blätter. Das Blatt des Baumes von Cordoba hat an seiner Spitze einen Stachel, den Blättern des Quebrachobaumes von Salta fehlt der Stachel. Im Uebrigen haben dieselben gleiche Gestalt, wie die des erstgenannten Baumes, sind aber nach Siewert's Angaben fleischiger.

Die physiologische Differenz beider Varietäten erhellt aus dem bedeutend verschiedenen Gehalt ihrer Theile an Gerbstoff, sowie aus dem auffallend anderen Procentgehalt an Aschenbestandtheilen. Siewert hat eine Anzahl Tabellen darüber zusammengestellt. Um ein Beispiel anzuführen, enthalten die Blätter des Quebracho blanco von Cordoba nur 0,10 p. c. Gerbstoff, während die Blätter des Quebracho blanco von Salta 27,50 p. c. Gerbstoff liefern. Die Rinde von Salta enthält 12,00 p. c. Gerbstoff; der Gehalt der Rinde von Cordoba ist nicht quantitativ bestimmt, qualitative Prüfung zeigt wenig Gerbstoff an.

Wie schon bemerkt, findet auch in Bezug auf die Rinde beider Varietäten eine Verschiedenheit statt. Der Quebracho blanco der Provinz Salta liefert die hellere Rinde, während die dunkle Rinde dem Quebracho blanco von Cordoba entstammt. Vf. hat schon früher angegeben, dass die dunkle Färbung der einen Rindensorte durch Einlagerung von Farbstoff in die Membranen des Rindenparenchyms bedingt ist. Dieser Farbstoff fehlt der hellen Rinde. Man wird aber nur dann berechtigt sein, die helle Rinde von Salta und die dunkle von Cordoba als zwei Handelssorten zu unterscheiden, wenn die chemische Prüfung einen verschiedenen Gehalt an Alkaloiden und dem entsprechend eine ungleiche Wirksamkeit beider Rinden ergiebt. Es wäre von Interesse, wenn eine getrennte Untersuchung der Rinden beider Varietäten stattfände, da es wohl möglich ist, dass ebenso wie die der übrigen Bestandtheile auch die Alkaloidmenge bei jeder Varietät verschieden ist.

Als verschiedene Species sind die beiden Formen des Quebrachobaumes nicht zu betrachten; die morphologischen und physiologischen Differenzen reichen nicht aus, um eine solche Trennung zu rechtfertigen. Beide Bäume sind als Varietäten der Species Aspidosperma Quebracho Schlechtendal anzusehen. (Pharm. C.-H. **22.** 53—54. 3. Febr.)

Selbstentzündung von mit fetten Oelen getränkter Baumwolle, von Alfr. Renouard. Eine Handvoll Baumwollabfälle wurde in gekochtes Oel eingetaucht, dann ausgerungen und mit trockner Baumwolle zusammen in eine Büchse von 42 cm Länge, 17 cm Breite und 47 cm Höhe gethan, die mit einem Loche versehen war, um ein Thermometer hineinstecken zu können. Das Gemach, in welchem sich die Büchse befand, war auf einer Temperatur von 76° C. gehalten worden. Bald sah man das Thermometer rasch steigen, und nach Verlauf von $1^1/_4$ Stdn. zeigte es 173°. Der Rauch, welcher der Büchse entstieg, zeigte an, dass die Baumwolle in Brand gerathen war, und sobald man die Büchse dem Zutritte der Luft aussetzte, sah man die Flamme daraus hervorschiessen. — In einem auf derselben Temperatur wie das vorhergehende gehaltenen Gemache bringt rohes Leinöl bei Anwendung einer 16 cm langen, 12 cm breiten und 12 cm hohen Büchse die Entzündung der Baumwolle nach 5—6 Stdn. zu Wege. — Mit Rüböl sind Büchse und Baumwolle nach 10 Stdn. verzehrt.

In einem auf ungefähr 56° C. gehaltenen Gemache und unter Anwendung von etwa 2 ccm in Papier eingehüllter Baumwolle bewirkt Olivenöl von Gallipoli die Entzündung nach annähernd 6 Stdn.; Ricinusöl von 0,963 spec. Gewicht erfordert über 24 Stdn.; Fischthran von 0,916 spec. Gewicht ruft eine rasche Entzündung nach 4 Stunden hervor; Walrathöl von 0,982 spec. Gewicht, das kein Glycerin enthält, veranlasst keine Entzündung; Robbenthran endlich von 0,928 spec. Gewicht erzeugt eine lebhafte Verbrennung nach 2 Stunden. Die aus Kohle und Schiefer gewonnenen schweren Oele verhindern den Eintritt der Oxydation. (Soc. Ind. de Rouen; Scheibler's Neue Ztschr. f. Rübenz.-Ind. **6.** 187.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 25. **Chemisches Central-Blatt.** 22. Juni 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Des Cloiseaux und **D'Amour,** Ueber den *Chalcomenit*, eine neue Mineralspecies (Kupferselenit). Der Vf. giebt eine krystallographische Beschreibung dieses aus der Gegend von Mendoza, Argentinische Republik, stammenden Minerales. (C. r. **92.** 837—40. [4.*] April. Paris.)

F. Fouqué und **A. Michel Lévy,** *Künstliche Darstellung von Diabas und Dolerit.* (C. r. **92.** 890—91. [4.*] April. Paris.)

G. Goldschmiedt und **M. v. Schmidt,** Untersuchungen über das *Stuppfett.* Die Vff. hatten sich die Aufgabe gestellt, die Zusammensetzung des Stuppfettes zu ermitteln und haben zu diesem Zwecke 32 kg davon verarbeitet. Die Trennungen wurden grösstentheils durch fractionirte Krystallisation der Pikrinsäureverbindungen erreicht und wurden hierzu gegen 1500 Fractionen untersucht. Es wurden neben wenig Quecksilber und anderen mineralischen Stoffen folgende organische Verbindungen gefunden und isolirt:

0,1	Chrysen	0,003	Acenaphten
20,0	Pyren	3,000	Naphtalin
12,0	Idryl	0,005	Methylnaphtalin
0,1	Anthracen	0,003	Aethylnaphtalin
4,5	Phenanthren	0,300	Diphenylenoxyd
0,5	Diphenyl	0,003	Chinolin.

In grossen Mengen treten nur Phenanthren und Pyren auf, diesen zunächst stehen Idryl und Naphtalin, während alle anderen nur noch Bruchtheile von Procenten, Acenaphten, Methyl- und Aethylnaphtalin und Chinolin nur Tausendstel von Procenten ausmachen. (Wiener Anz. 1881. 2—3. [7.*] Jan.; Monatsschr. für Chem. **2.** 1—23. Wien, Barth's Lab.)

Boussingault, Ueber die *warmen Quellen an der Küste von Venezuela.* In der dortigen Localität finden sich hauptsächlich drei Thermen in verschiedenen Höhen: *Onoto*, 696 m, *Mariara* 553 m und *Trincheras*, nahe bei Neu-Valencia, 539 m. Die Temperatur der letzteren beträgt 92,2—96,9°. Das Wasser riecht stark nach Schwefelwasserstoff. Vf. fand in 1 Liter:

Chlor	0,058 g	Lithion	Spuren
Schwefelsäure	0,034	Kieselsäure	0,127 g
Borsäure	0,000	Eisenoxyd	0,012
Natron	0,066	Schwefelwasserstoff in Kohlens.	unbest.
Kali	0,014	Kupferoxyd	0,000
Kalk	0,013	Arsen	0,000
Magnesia	0,006		

Die Kieselsäure ist hier in relativ beträchtlicher Menge vorhanden; sie übersteigt den *Gehalt der Wässer von Plombières*, Carlsbad und Aachen; hierdurch steht das Wasser

von Trincheras dem Wasser des Geysirs von Island nahe, auch finden sich hier wie dort um die Mündung der Quellen Kieselsäureablagerungen. (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 145 bis 152. Febr.)

E. Reichardt, Chemische Untersuchung der *Mutterlauge der Saline Allendorf an d. Werra.* Dieselbe ist gelblich, klar, schwach laugenartig riechend, spec. Gew. = 1,285, Reaction neutral, 100 Thle. hinterlassen nach dem Eintrocknen und Glühen 29,350 Thle. festen Rückstand, in welchem die organische Substanz verkohlt ist. Die wässerige Lösung des letzteren reagirt neutral. Die Analyse ergab:

	In 100 Thln. Lauge	In 100 Thln. Glührückstand
Chlornatrium	6,280	20,500
Chlormagnesium	15,990	52,197
Chlorlithium	0,014	0,046
Brommagnesium	0,010	0,228
Schwefelsaures Kali	4,020	13,123
„ Natron	3,284	10,720
„ Kalk	0,068	0,222
Kieselsäure	0,004	0,013
Organische Substanz	0,904	2,951
	30,634	100,000

(Arch. Pharm. [3.] **18.** 187—89. Ende März. Jena.)

J. Lawrence Smith, *Magnetische Anomalie des Meteoreisens von Santa Catharina* (Brasilien). (C. r. **92.** 843—44. [4*.] April. Paris.)

Aristides Brezina, Ueber die Orientirung der Schnittflächen an *Eisenmeteoriten mittels der Widmannstädten'schen Figuren.* Nachdem diese Figuren durch einen schaligen Bau nach den vier Flächenpaaren eines Octaëders entstehen, welcher durch Aetzen auf ebenen Schnittflächen zu Tage tritt, so wurden, um die rasche Orientirung einer jeden solchen geätzten Schnittfläche zu ermöglichen, für eine grosse Anzahl von möglichst gleichmässig über das Raumachtundvierzigstel zwischen Würfel (100), Dodekaëder (110) und Octaëder (111) vertheilten Flächen die Winkel berechnet, welche auf denselben zwischen den Spuren der Octaëderflächen gebildet werden. Diese Rechnung wurde für 154 Flächen des genannten Raumes ausgeführt, welche sich in neun Zonen mit constantem Verhältnisse der bei den letzten Indices $\frac{k}{l}$ einordnen; hierbei wurden alle jene Fälle aufgesucht und mitaufgenommen, in welchen entweder ein solcher Winkel zwischen zwei Octaëderspuren ein Maximum oder einen Durchgang durch 90° zeigt, sowie diejenigen, in welchen zwei der Winkel einander gleich werden. Es wurde ferner die scheinbare Breite berechnet, mit welcher eine jede Octaëderlamelle auf der betreffenden Schnittfläche zu Tage tritt, und wiederum die ausgezeichneten Fälle aufgesucht, welche dabei eintreten können; der Fall, wo ein Maximum der scheinbaren Breite innerhalb einer der neuen Zonen vorhanden ist, oder wo diese Breite der wirklichen gleich ist, wobei also die betreffende Octaëderlamelle von der Schnittfläche unter einem rechten Winkel getroffen wird. Nachdem durch unmittelbare Beobachtung nur die relative Grösse dieser vier scheinbaren Breiten unter einander gefunden werden kann, so wurden auch die relativen scheinbaren Breiten, bezogen auf die kleinste unter ihnen als Einheit, für die untersuchten Flächen berechnet und in die Tabelle aufgenommen. Schliesslich wird der Gang bei der Benutzung der Tabelle erläutert, insbesondere gezeigt, wie sich die von v. Lang für die Berechnung der wahrscheinlichsten Elemente eines Krystalles vorgeschlagene Methode der versuchsweisen Bestimmung von Differentialquotienten in einer sehr einfachen Weise mittels der Werthe der Tabelle unmittelbar vornehmen lässt, so dass das Zeichen einer jeden Schnittfläche festgestellt werden kann. (Wien. Anz. 1881. 82—83. [31.*] März.)

7. Analytische Chemie.

Th. Salzer, Ueber die *Nessler'sche Ammoniakreaction.* Der Vf. hat die Beobachtung gemacht, dass Ammoniak nach Zusatz einiger Tropfen Nessler'schem Reagens nicht nachweisbar ist, wenn man vorher die Säuren durch kohlensaures Alkali übersättigt hat; *selbst eine anfangs* entstehende Färbung oder Trübung verschwindet wieder nach Umschütteln der Flüssigkeit. Es ist nämlich die in solchen Flüssigkeiten enthaltene sogen. *halb gebundene* Kohlensäure im Stande, die Bildung von Tetramercurammonium-Jodid

gleich einer freien Säure zu verhindern. Vf. tritt nun in Erörterungen ein, welche Bedeutung die angegebene Erscheinung in der analytischen Chemie finden kann, und zwar: 1. für den Nachweis von Ammoniak im Brunnen- und Mineralwasser; 2. für den Nachweis freier oder halb gebundener, neben vollständig gebundener Kohlensäure; 3. für die quantitative Bestimmung der freien oder halb gebundenen Kohlensäure; 4. für den Nachweis von Alkalihydrat neben kohlensaurem Alkali; 5. für die Bestimmung des Alkalihydrates neben kohlens. Alkali. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 225—31. April. [Oct. 1880.] Worms.)

W. Bachmeyer, Ein empfindliches *Reagens auf kaustische Alkalien.* Dies ist *Tannin,* welches noch durch eine Flüssigkeit, die einen Theil Aetzkali oder Ammoniak in 1 000 000 Theilen Wasser enthält, roth bis rothbraun wird. Vf. bemerkt hierbei, dass vielleicht die von Borntræger (**80.** 316) empfohlene Methode zum Nachweis von Aloë mittels Ammoniak durch den Gerbsäuregehalt der Aloë zweifelhaft gemacht werden kann und deshalb gerade die durch Schütteln der auf Aloë zu prüfenden Substanz mit Benzin (was auch Borntræger angiebt), worin Tannin unlöslich ist, nöthig ist. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 234. April.)

H. W. Langbeck, *Nitrophenol, ein neuer Indicator für Alkalimetrie.* Derselbe giebt, in 100 000 Thln. destillirtem Wasser gelöst, eine fast farblose Lösung, welche auf Zusatz von einer Spur Alkali deutlich gelb wird. (Chem. N. **43.** 161. 8. April.)

Ruffle, Ueber die *Bestimmung des Stickstoffes durch Verbrennung.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 87—92; C.-Bl. 1881. 86.)

H. Bunte, Ueber die *Zuverlässigkeit von Rauchgasanalysen.* (Ztschr. anal. Chem. **20.** 163—178.)

Clemens Zimmermann, Zur Anwendung *des Kaliumpermanganates in der Maassanalyse.* Dem bekannten schädlichen Einflusse der Salzsäure bei dem Titriren der Eisensalze mit Permanganat sucht Vf. durch eine Modification des Verfahrens zu vermeiden, welche gestattet, selbst stark chlorwasserstoffsäurehaltige Flüssigkeiten sofort nach der Reduction der Metalloxydsalze mit Permanganatlösung zu titriren. Setzt man zu einer Eisenchlorürlösung, die völlig frei von Schwefelsäure ist, ein Manganosalz, Manganosulfat oder Manganchlorür zu und titrirt dieselbe mit Permanganat, so macht sich nicht der geringste Geruch nach Chlor bemerkbar, und die zur Oxydation gebrauchte Anzahl Cubikcentimeter Titerflüssigkeit entspricht völlig der berechneten Menge. Vf. zieht Manganosulfat dem Chlorür vor, da letzteres bei Gegenwart grösserer Mengen freier Salzsäure eine geringere Wirkung zeigt und deshalb einen bedeutenderen Zusatz verlangt als ersteres; ausserdem tritt bei Anwendung des Sulfates, falls man grössere Eisenmengen zu titriren hat, die gelbe, das Erkennen der Endreaction etwas beeinträchtigende Farbe des gebildeten Ferrichlorides infolge von Umsetzung nicht störend auf. Die Manganosulfatlösung wird erhalten durch Auflösen von 100 g Salz in Wasser und Verdünnen der Flüssigkeit auf ca. 500 ccm. 20 ccm dieser Lösung sind hinreichend, selbst bei Gegenwart von 50 ccm freier Chlorwasserstoffsäure (1,12 spec. Gew.), die Titration einer Eisenoxydullösung mittels Kaliumpermanganat absolut genau zu machen. Letzteres wird langsam und unter stetem Umrühren oder Schütteln der zu titrirenden Flüssigkeit zugesetzt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 779—82. 11. April. [31. März.] München.)

A. Dupré, Zur scharfen Beobachtung des *Farbenüberganges bei Titrirungen.* Man beobachtet die Lösung durch eine Flüssigkeitsschicht, welche mit demselben Farbstoffe und ebenso intensiv gefärbt ist. Hierdurch erscheint jene weiss, und jede Farbenänderung ist sofort bemerkbar. (The Analyst **5.** 123.)

Carl Arnold, Zur *Zuckertitrirung mit Fehling'scher Lösung.* Es scheiden sich hierbei in der Fehling'schen Lösung häufig flockige Theilchen ab, wodurch die Lösung als unbrauchbar betrachtet wird. Anstatt den Titer derselben mit reinem Traubenzucker zu bestimmen, benutzt Vf. die Volhard'sche Methode der Kupfertitrirung mit Rhodanammonium, indem er 10—20 ccm der Lösung mit dem 5fachen Volum Wasser verdünnt, hierauf tropfenweise conc. Schwefelsäure zusetzt, bis die tiefblaue Färbung in helles Grünblau übergeht, dann zum Kochen erhitzt, nach Entfernung der Flamme mit schwefliger Säure versetzt und die Rhodanlösung zufliessen lässt. Hierbei zeigte sich, dass der Gehalt einer 3 Monate alten Lösung um 0,6 p. c. an Kupfervitriol abgenommen hatte, da aber bei 20 ccm Lösung, in welcher Menge das Reagens meist zur Anwendung kommt, dieser Fehler sich fast verliert, so glaubt Vf., dass solche Differenzen vernachlässigt werden dürfen, dass aber andererseits die Controlmethode sehr zu empfehlen ist. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 231—33. April. [14. Dec. 1880.] Hannover.)

Louis Habel, Weitere Beiträge zur quantitativen Analyse der Chloride in *salpetersaurer Harnbarytlösung.* (Vgl. S. 11.) (Pflüg. Arch. **24.** 406—24.)

Carl Arnold, Kurze Methode zur *massanalytischen Bestimmung der Chloride im Harn.* Vf. hat die Anwendbarkeit der Volhard-Falk'schen Methode zur directen *Bestimmung der Chloride im Harn* geprüft, die Resultate mit der Mohr'schen Methode

verglichen und deren Brauchbarkeit und Genauigkeit nachgewiesen. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 81—91. 23. März. [29. Dec. 1880.] Hannover.)

G. Klemp, Zur *Jodbestimmung nach Reinige.* Diese beruht bekanntlich auf der Zersetzung des übermangansauren Kali durch Jodkalium, wobei jodsaures Kali und Mangansuperoxyd gebildet wird (**71.** 302). Hierbei macht sich der Umstand störend bemerklich, dass das ausgeschiedene Mangansuperoxyd in der Flüssigkeit längere Zeit suspendirt bleibt. Vf. hebt den Uebelstand durch Zusatz einer wässerigen Lösung von reinem Chlorzink, wodurch der entstehende voluminöse Niederschlag von basisch kohlensaurem Zinkoxyd den anderen Niederschlag mit sich niederreisst. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 248—49. April.)

A. Grupe und **B. Tollens,** Ueber das *Verhalten von Phosphaten zu Citronensäurelösung.* Die Vff. weisen zuerst auf die Unzuverlässigkeit des citronensauren Ammons in Phosphorsäurebestimmungen hin und theilen dann ihre Versuche mit, andere Lösungsmittel für die Calciumphosphate zu finden, deren Wirkungsweise weniger von Qualität und Quantität der angewandten Materialien abhängig ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 754—58. 21. April. [26. März.] Göttingen.)

J. Oliver Arnold, *Bestimmung von Phosphor im Stahl.* Vf. hat die Molybdän- und Magnesiamethode mit einander verglichen und ist zu folgenden Resultaten gekommen. Der Phosphor im Stahl kann bei Gegenwart der Gesammtmenge Eisen nicht vollständig durch Ammonium-Molybdat gefällt werden. Wird die grössere Menge Eisen wie beim Magnesiaprocesse entfernt, so kann die Phosphorsäure vollständig gefällt werden, wenn die Temperatur niedrig genug ist, damit sich das bestimmte Molybdänsäuresalz bildet. Wird die Lösung zum Sieden erhitzt, so fällt alle Phosphorsäure mit wechselnden Mengen von freier Molybdänsäure; löst man diesen Niederschlag nach genügendem Waschen mit salpetersaurem Wasser in Ammoniak und erzeugt etwas Ammoniumchlorid durch Zusatz von Salzsäure, so lässt sich die ganze Phosphorsäure nach Zusatz von Magnesialösung niederschlagen. Die Magnesiamethode giebt etwas zu niedrige Zahlen, wahrscheinlich wegen der geringen Löslichkeit von $AmMgPO_4$ in dem Doppelcitrate. (Chem. News **43.** 147—48. 1. April. [17. März.] Sheffield.)

A. König, Ueber die Bestimmung der *„zurückgegangenen" Phosphorsäure mittels Ammoniumcitrates.* Vf. hat durch Versuche festgestellt, dass sich auffallende Differenzen in der Phosphorsäurebestimmung herausstellen, wenn man verschiedene Substanzmengen anwendet. Es ist demnach keinem Zweifel unterworfen, dass das Verhältniss zwischen Citratlösung und Phosphat von grossem Einflusse auf das Resultat ist, und dass man zur Erzielung übereinstimmender Zahlen stets eine gleich grosse Menge von aufschliessbarem Phosphat auf die übliche Menge von Citratlösung verwenden müsste, eine Bedingung, deren Erfüllung so gut wie unmöglich ist. Hierdurch sinkt der Werth des Ammoniumcitrates als Reagens zur quantitativen Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure sehr, doch wird man bis zur Auffindung eines präciser wirkenden Lösungsmittels desselben sich auch noch weiter bedienen müssen. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 40—54. März. [Aug. 1880.] Bremen, Moor, V.-St.)

S. Drewsen, Zur *Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in Superphophaten.* Die Veränderung, welche die Superphosphate beim Erwärmen erleiden und welche meist in einem Rückgange der Phosphorsäure besteht, beruht darauf, dass sich schon bei 100° ziemlich bedeutende Mengen Pyrophosphorsäure bilden, die sich, wenn man die Lösung blos längere Zeit mit Salpetersäure an einem warmen Orte stehen lässt, nicht wieder vollständig in o-Phosphorsäure umwandelt. Um dies zu bewirken, muss man die Lösung, bevor man die Molybdänsäurelösung zusetzt, erst mit Salpetersäure 15—20 Minuten lang kochen, dann erhält man übereinstimmende Resultate. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 54 bis 57. März.)

Albert Atterberg, Ueber eine zeitersparende Modification der *Phosphorsäurebestimmung durch Molybdän.* Um die vollständige Abscheidung des Phosphormolybdänsäure-Niederschlages aus der salpetersauren Lösung in kürzerer Zeit zu bewirken, hat Vf. mehrere Wege eingeschlagen: 1. Erhitzen der Lösung zum Kochen, wobei die Ausfällung vollständig ist, sowie die Siedetemperatur erreicht wurde. Das Abfiltriren des Niederschlages kann sofort geschehen. 2. Neutralisiren der Molybdänlösung und Ausfällung in der Kälte. Diese Versuche fielen jedoch nur theilweise günstig aus. (Landw. V.-St. **26.** 223—28. Kalmar.)

F. Reichel, Bestimmung des *Arsens als Magnesiumpyroarseniat.* Anstatt den Niederschlag der arsensauren Ammonmagnesia im Sauerstoffstrome zu glühen, tränkt der Vf. ihn nach dem Trocknen mit Salpetersäure, trocknet zuerst bei 100° und erhitzt dann sehr vorsichtig zum Glühen, wodurch die partielle Reduction des Arsens vermieden wird. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 89—90. März.)

Dupré *und* ***Hake,*** Ueber die Bestimmung des *organischen Kohlenstoffes in der Luft.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 93—99; C.-Bl. 1881. 215.)

Zuckschwerdt und **West**, Ueber die Bestimmung des *Kaliums als Kaliumplatinchlorid*. Die Vff. haben eine von R. R. Tatlock empfohlene Methode zur Bestimmung des Chlorgehaltes der Kalisalze geprüft und dieselbe ungenügend befunden. Sie empfehlen dafür eine andere, welche sich für den Gebrauch in den Fabriken eignet. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 185—91. [19. Juni 1880.] Leopoldshall.)

Sorge, Ueber die *massanalytische Bestimmung des Eisens für Hüttenlaboratorien.* Von einer für den Gebrauch auf Eisenhütten tauglichen Probe verlangt man Genauigkeit, rasche Ausführbarkeit und leichte Handhabung. In diesem Sinne empfiehlt sich die Probe mit Natriumhyposulfit nicht, dagegen sind die der Chamäleonprobe gemachten Vorwürfe unzutreffend, wenn man zur Lösung der Erze nicht Salzsäure, sondern Schwefelsäure anwendet, grosse Ueberschüsse derselben vermeidet und die stark verdünnte Lösung kalt titrirt. Sehr zu empfehlen ist auch die Probe mit Zinnchlorür und Jod. (B.- und H.-Z. **40.** 149—50. 22. April. Georg-Marienhütte bei Osnabrück.)

G. Delvaux, Ueber die *Trennung von Nickel und Cobalt.* Hierzu empfiehlt Vf. ein Verfahren, welches auf zwei bekannte Processe gestützt ist. Der erste rührt von Pisani her und besteht darin, dass man eine ammoniakalische Lösung beider Oxyde bei Abschluss von Luft mit Kalilauge versetzt, wodurch das Nickel vollständig gefällt wird, aber Spuren von Cobalt mit niederreisst. Der andere Process besteht in einer Fällung des Cobalts in saurer Lösung im Zustande von salzsaurem Roseocobaltiak. Das Cobalt war zuvor durch übermangansaures Kali oxydirt.

Nimmt man an, dass man die beiden Metalle nach dem gewöhnlichen analytischen Verfahren, sei es als Oxyd, sei es als Sulfid, von fremden Substanzen frei erhalten hat, so löst man sie in einem an Salzsäure reichen Königswasser, verdünnt mit Wasser und sättigt durch überschüssiges Ammoniak. Hierauf setzt man übermangansaures Kali hinzu, bis die Lösung einige Zeit lang rosa bleibt und versetzt mit reiner Kalilauge. Das Nickel wird als Oxydhydrat niedergeschlagen, zugleich mit dem aus dem überschüssigen Permanganat entstandenen Manganoxyd. Man wäscht durch Decantation und filtrirt. Der Niederschlag wird hierauf von neuem in Salzsäure gelöst und abermals mit Ammoniak-Permanganat und Kalilauge behandelt. Man vereinigt die Waschwässer, welche alles Cobalt enthalten, sättigt sie mit Essigsäure und fällt durch Schwefelwasserstoff. Das Gemenge von Nickel- und Manganoxyd wird abermals in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt, worauf man sie eine Zeit lang an der Luft stehen lässt. Hierdurch scheidet sich das Mangan vollständig ab. Man filtrirt und schlägt das Nickel aus der ammoniakalischen Lösung nach Sättigung mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff nieder. Diese Methode ist langwierig, besonders wenn man mit Nickeloxyd arbeitet, welches wenig Cobalt enthält; allein sie giebt sehr gute Resultate und gestattet, die Gegenwart von Cobalt in höchst geringen Mengen nachzuweisen, z. B. in Nickelmineralien, in denen man mittels der älteren Methode kein Cobalt auffinden kann. (Neu-Caledonien.) Es ist wahrscheinlich, dass nach der Einwirkung des Permanganates ein Roseocobaltiaksalz entsteht, dessen Base, durch Kali ausgeschieden, in Ammoniak sehr löslich ist. (C. r. **92.** 723—25. [21*.] März.)

O. Wallach, Zur Analyse von *Platinsalzen.* Um das Chlor in den organischen Platindoppelchloriden zu bestimmen, wird die abgewogene Verbindung in einer Platinschale mit frisch bereitetem Natriumäthylat übergossen, der Inhalt der Schale auf dem Wasserbade erwärmt und dann der Alkohol entzündet. Hierbei wird das Platinsalz völlig zerlegt unter Abscheidung von metallischem Platin, während sich alles Chlor an das gegenwärtige Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird noch kurze Zeit die Schale über freiem Feuer erhitzt und dann nach dem Erkalten der Schaleninhalt (CO_3Na_2, Pt, NaCl, C) in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Gemenge von Platin und Kohlenstoff wird in dieselbe Schale gebracht, in welcher die Zerlegung des Platinsalzes stattfand und nach Verbrennung des Filtrums und der dem Platin beigemengten Kohle das Platin gewogen. Die Zahlen für Chlor fallen sehr genau aus, die für Platin lassen aus leicht verständlichen Gründen manchmal zu wünschen übrig, reichen aber vollkommen aus, um das Verhältniss von Platin zu Chlor in den Salzen genau erkennen zu lassen, und darf man es wohl als einen Vorzug ansehen, das durch eine Bestimmung erreichen zu können. (Ber. Chem. Ges. **14.** 753—54. 11. April. [24. März.] Bonn.)

H. Fresenius, Ueber die *Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium.* Vf. hat die Angabe von Ditte (**77.** 661), dass sich das Schwefelcadmium in überschüssigem Schwefelammonium löst, geprüft und gefunden, dass es allerdings in Schwefelammonium etwas löslich ist, allein diese Löslichkeit ist bei Weitem nicht so gross, wie Ditte angiebt, wenigstens nicht in den Schwefelammoniumlösungen, welche man als Reagens anzuwenden pflegt. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 236—42. April.)

Albert Cobenzl, Beitrag zur *Trennung des Wolframs von Antimon, Arsen und*

Eisen nebst Analyse eines sogen. Pseudometeoriten. Entgegen den Angaben OTTO's in seinem Lehrbuche der anorganischen Chemie gelang es dem Vf., das Wolfram von den anderen Metallen, insbesondere von den oben angeführten durch andauernde Behandlung mit Salpetersäure quantitativ zu bestimmen. Ein Verfahren, das Wolfram von denjenigen Metallen zu scheiden, deren Schwefelverbindungen sich in Schwefelammonium auflösen (mit Ausnahme von Zinn), findet sich in der Literatur nirgends angegeben. Durch die Versuche des Vf's. wird diese Lücke ausgefüllt. Das Object der Analyse, im Jahre 1879 bei Cista in Böhmen gefunden und zuerst als Eisenmeteorit bezeichnet, zeigte bei einer genaueren physikalischen und chemischen Untersuchung von den authentischen Eisenmeteoriten verschiedene Eigenschaften, und wurde daher nach BREZINA's Vorschlag einstweilen Pseudometeorit genannt. Es geht aus der Untersuchung mit Sicherheit hervor, dass es ein Kunstproduct ist. (Wien. Anz. 1881. 82. [31*.] März.)

A. Wagner, Ueber *Aschenbestimmung in Steinkohle und Coaks.* Bemerkung über die Abhandlung von MUCK (**80.** 315.) (Ztschr. anal. Chem. **19.** 432—34. Dec. 1880.)

F. Muck, Ueber *Aschengehalt von Steinkohle und Coaks* und dessen Bestimmung nach A. WAGNER (siehe die vorstehende Untersuchung.) (Ztschr. anal. Chem. **20.** 178 bis 180. April. [Nov.] Bochum.)

Julius Loewe, Notiz zur *Aschenbestimmung.* Die Ursache, warum manche Substanzen im Tiegel schwerer weiss zu brennen sind als in der Muffel liegt weniger in der nicht zureichenden Hitze, als vielmehr darin begründet, dass die aufsteigenden Verbrennungsgase der Flamme den Zutritt der Luft verhindern. Vf. giebt diesen Verbrennungsgasen durch folgende Anordnung eine andere Richtung.

Ein schwach gewölbter Deckel aus gebranntem Thon von 12—14 cm Durchmesser hat in der Mitte einen Ausschnitt, der so gross ist, dass sich der Platintiegel bis zu $^3/_4$ seiner Höhe einsetzt. Dieser Deckel wird dann auf einen Dreifuss gesetzt, dessen Ring drei Spitzen trägt, von denen zwei höher als wie die dritte sind. Die Höhe der Flamme wird so regulirt, dass die Spitze des inneren Flammenkegels der Gaslampe eben den Bodenrand des Tiegels berührt, während der äussere Flammentheil denselben umspült. Die Axe des Tiegels bildet bei dieser Stellung mit der Axe des Rohres einen Winkel und die heissen Gase strömen seitwärts ab, während die äussere Luft über den Tiegel zufliesst. In dieser Weise lassen sich 4 g fein geriebener Coaks in $1^1/_2$—2 Stunden weiss brennen. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 223—25. April. [Nov. 1880.] Frankfurt a. M.)

Peter Claësson, Ueber eine *charakteristische Farbenreaction der Sulfhydrate.* Es ist dies die intensivrothe Färbung, welche nach einer Beobachtung von ANDREASCH (1879) eine Eisenchloridlösung in der Lösung von thioglykolsauren Salzen hervorbringt, welche aber nicht dieser Säure, sondern wie Vf. zeigt, den Sulfhydraten zukommt und diesen gemeinsam ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 411—12. 14. März. [23. Febr.])

Arthur Bornträger, Ueber den *Nachweis der Salicylsäure im Harn.* Der Vf. zeigt, dass die Methode von E. ROBINET (**77.** 535), welche darin besteht, den Harn durch überschüssiges essigsaures Blei zu fällen, in dem Filtrate das Blei durch verdünnte Schwefelsäure niederzuschlagen, abermals zu filtriren und dann die Lösung mit Eisenchlorid zu prüfen, für den gedachten Zweck wohl geeignet ist. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 87 bis 89. März.)

Ed. Ludwig, Ueber eine *neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure.* Nach dieser Methode wird der Harn mit einer Mischung von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur ausgefällt; der alle Harnsäure und alle Phosphorsäure enthaltende Niederschlag wird abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser gut gewaschen und hierauf mit einer verdünnten Lösung von Schwefelkalium in der Wärme zerlegt, wobei harnsaures Kalium entsteht, das in Lösung übergeht. Man filtrirt ab, säuert das Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure schwach an und verdampft auf dem Wasserbade bis auf wenige Cubikcentimeter. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Harnsäure wird auf einem Glaswollfilter gesammelt, mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und durch nunmehr folgendes Waschen mit Schwefelkohlenstoff und hierauf mit Aether von anhängendem Schwefel befreit. (Wien. Anz. 1881. 92. [7.*] April. Wien.)

J. Löwenthal, Zusatzbemerkung über *Gerbstoffbestimmung* (**77.** 87.) (Ztschr. anal. Chem. **20.** 91. März.)

Fr. Clausnizer, Zur *Glycerinbestimmung im Biere.* Eine eingehende Untersuchung der bis jetzt zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden. Dadurch gelangt Vf. zu einem Verfahren, welches allen bei der Untersuchung gemachten Erfahrungen Rechnung trägt und nach dem sich das Glycerin mit befriedigender Genauigkeit und in verhältnissmässig kurzer Zeit bestimmen lässt. 50 ccm werden auf dem Wasserbade in einer mit Glasstab tarirten Schale erwärmt, sobald die Kohlensäure entwichen, mit ca. 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup eingedampft und nach Zugabe von ca. 10 g grob gepulvertem Marmor unter öfterem Umrühren und Zertheilen der sich bildenden Klümpchen vollends ge-

trocknet, bis die Masse klingend hart ist. Dann wird die Schale wieder gewogen, der Inhalt zum Pulver zerrieben und ein abgewogener aliquoter Theil desselben ($^2/_3$—$^3/_4$) im Extractionsapparate mit 20 ccm Alkohol von 88—90 p. c. (R.) 4—6 Stdn. lang extrahirt. Den alkoholischen Extract, ca. 15 ccm betragend, versetzt man nach dem Erkalten mit 25 ccm wasserfreiem Aether; nach einstündigem Absitzenlassen des entstandenen Niederschlages wird durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen abfiltrirt und Niederschlag und Filter mit wasserfreiem Alkohol-Aether (2 : 3) ausgewaschen. Das fast farblose Filtrat befreit man im schiefliegenden Kölbchen auf schwach angeheiztem Wasserbade langsam von Aether und Alkohol; zuletzt wird das restirende Glycerin im leicht bedeckten Kölbchen bei 100—110° getrocknet, bis in 2 Stunden eine Gewichtsabnahme von nur noch höchstens 2 mg zu constatiren ist. Die Trocknung dauert für gewöhnlich 2—4, in seltenen Fällen, bei anormalem Glyceringehalte der Biere, 4—6 Stdn. In kritischen Fällen könnte es nöthig werden, die Aschenbestimmung im Glycerin auszuführen. Zu diesem Zwecke wird das Glycerin mit wenig Wasser behandelt, die Lösung mit den stets in geringer Menge vorhandenen harzartigen, in Wasser unlöslichen Theilchen in eine gewogene Platinschale gespült, getrocknet und verascht. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 58—80. März. Wageningen.)

G. Ambühl, Die Praxis der *Butteruntersuchung.* Vf. giebt eine Anleitung hierzu auf Grund bekannter Methoden, welche sich auf die mikroskopische Prüfung, die Bestimmung des Fettgehaltes, des spec. Gewichtes und der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes beziehen. (Pharm. Centralh. **22.** 138—41. Ende März.)

H. Fresenius, Ueber die *Bestimmung der spec. Gewichte der Kartoffeln* behufs Ermittelung ihres Gehaltes an Trockensubstanz und Stärkemehl. Hierzu sind besonders zwei Methoden im Gebrauche. Die von Balling-Fesca (Wägen der Kartoffeln in Luft und in Wasser) und von Fresenius und Schulze (Einbringen der Kartoffeln in eine Kochsalzlösung, deren spec. Gewicht dem der Kartoffeln durch Zufügen von Wasser oder von Kochsalz genau gleich gemacht und dann mittels des Aräometers in bekannter Weise bestimmt wird). Offenbar ist die letztere Methode bequemer. Vf. sieht sich durch abfällige Urtheile über dieselbe veranlasst, Versuchsresultate mitzutheilen, welche zeigen, dass sie jedenfalls ebenso gut geeignet ist wie die von Balling-Fesca. Es ist aber nicht richtig, zu derartigen Bestimmungen von der Probe nur die grösste und die kleinste Kartoffel, sondern lieber gleich die ganze Probe zu nehmen. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 243—48. April.)

Walther Hempel, Bestimmung des *Nitroglyceringehaltes im Dynamit.* Nitroglycerin löst sich in conc. Schwefelsäure mit grösster Leichtigkeit, wobei man annehmen muss, dass es sich entweder ganz oder zum Theil in Glycerinschwefelsäure und freie Salpetersäure zerlegt, welche beide in conc. Schwefelsäure löslich sind. Hiernach ist es möglich, entsprechend dem Vorgange im Lunge'schen Nitrometer den Gesammtstickstoffgehalt eines Dynamits durch Behandeln desselben mit Schwefelsäure und Quecksilber als Stickoxyd zu bestimmen. Die Versuche, welche Vf. zur Bestätigung dieser Annahme ausgeführt hat, haben befriedigende Resultate ergeben. Er hat infolgedessen einen Apparat construirt, welcher zur Ausführung einer solchen Bestimmung sehr geeignet ist. Wir werden auf einer der nächsten Figurentafeln eine Abbildung bringen. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 82—87. März. Dresden.)

Oscar Hausamann, Ueber die *Bestimmung unzersetzten Fettes in Fettsäuregemengen.* Zur Bestimmung der unzersetzten Fette bei der Stearinsäurefabrication bedient sich der Vf. der Titration. Hat man eine alkoholische Lösung von Fettsäure und Neutralfett und giesst tropfenweise Alkali dazu, so wird nur die freie Fettsäure gebunden und das Neutralfett bleibt unverändert; giebt man aber gleich einen Ueberschuss von Alkali hinzu, so zersetzt sich das Neutralfett und geht mit der Fettsäure zusammen in Seife über. Fügt man also zur fraglichen Fettsäuremasse eine Alkalilösung von bestimmtem Gehalte bis zur Neutralisation, so misst man hierdurch nur die Fettsäure. Da nun aber bekanntermassen die Fettsäuren von der Stearinfabrication ein Gemenge dreier, bez. zweier verschiedener Säuren sind, so wird man, ohne das Verhältniss zwischen diesen Säuren zu kennen, die titrirte Fettsäuremenge nicht in Zahlen ausdrücken können. Dieses Mischungsverhältniss aber bestimmt man, indem man die zu untersuchende Masse erst einer vollständigen Verseifung unterwirft. Ueber die Ausführung dieser Methode ist auf das Original zu verweisen. (Pol. J. **240.** 62—65. Anf. April. Liesing bei Wien.)

C. O. Cech, Principien der quantitativen *Werthbestimmung des Hopfens.* (Ztschr. anal. Chem. **20.** 180—84. St. Petersburg; C.-Bl. 1881. 154.)

Aug. Morgen, Ueber die *Brauchbarkeit des Azotometers für agriculturchemische Untersuchungen.* Die Versuche haben Folgendes ergeben: In reinen Lösungen von Ammoniaksalzen giebt diese Methode sehr befriedigende Resultate. — Zur Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffes in solchen Lösungen, welche neben Ammoniakverbindungen orga-

nische Stickstoffverbindungen enthalten, wie Eiweissstoffe, Amide, Peptone, Fermente, Alkaloide, Glykoside, ist diese Methode vollständig unbrauchbar, indem auch diese Körper durch die bromirte Natronlauge eine von Gasentwickelung begleitete Zersetzung erleiden. — In Lösungen, welche neben Ammoniaksalzen keine organischen stickstoffhaltigen Verbindungen, dagegen organische stickstofffreie Verbindungen in nicht zu grosser Menge enthalten, ist die erwähnte Methode der Ammoniakbestimmung anwendbar; ist der Gehalt solcher Lösungen an organischen stickstofffreien Stoffen jedoch ein bedeutender (z. B. Maische), so können die nach dieser Methode erhaltenen Resultate zum Mindesten keinen Anspruch auf grosse Zuverlässigkeit machen. — Für die Bestimmung des durch Zersetzung amidartiger Verbindungen durch Säuren erhaltenen sogenannten abgespaltenen Ammoniaks ist das Azotometer nicht anzuwenden, indem auch die Amidosäuren, sowie wahrscheinlich andere in diesen Flüssigkeiten noch vorhandene organische Stickstoffverbindungen, als Peptone, Alkaloide und Glykoside, durch die bromirte Natronlauge unter Gasentwickelung zersetzt werden. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 37—49. März. Vers.-Stat. Halle.)

C. Engler und **R. Haas**, *Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit.* Die Vff., welche sich schon seit Jahren mit der Prüfung verschiedener Petroleumsorten beschäftigt haben, hatten vielfach Gelegenheit, die dazu gebrauchten Methoden einer Prüfung zu unterwerfen. Sie geben jetzt in einer umfassenden Arbeit eine Beschreibung der von ihnen benutzten Apparate und eine Zusammenstellung der gewonnenen Resultate. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 1—36. März. [Aug. 1880.] Carlsruhe.)

v. Bretfeld, *Aufstellung einiger Verfälschungs-Diagnosen bei den gebräuchlichsten Kraftfuttermitteln.* (Landw. Vers.-St. **26.** 429—74.)

8. Technische Chemie.

Rob. Hasenclever, Ueber Betriebsresultate neuer Patente zur Vermeidung des *schädlichen Einflusses von Hüttenrauch.* (Chem. Ind. **4.** 78—82.)

W. Pabst, Untersuchung *chinesischer und japanesischer Gesteine,* welche zur *Porcellanfabrication* verwendet werden. (Pol. J. **239.** 210—15. Anf. Febr.)

R. Engel, Ueber die *Fabrication von Pottasche.* Das Chlorkalium kann auf folgende Weise direct in Kaliumcarbonat übergeführt werden. Man setzt zu einer wässerigen Lösung von Chlorkalium Magnesia oder kohlensaure Magnesia und schüttelt das Gemenge bei Gegenwart von Kohlensäure. Hierbei bildet sich Magnesiumdicarbonat, welches sich löst und unter Wechselzersetzung mit dem Chlorkalium ein unlösliches Doppelcarbonat von Kalium und Magnesium giebt. Letzteres ist krystallinisch und lässt sich leicht von den Mutterlaugen trennen. Die Reaction ist folgende:

$$3MgCO_3 + 2KCl + CO_2 = 2(MgCO_3 + CO_3HK) + MgCl_2.$$

Dieses Salz ist bereits von Berzelius und H. Sainte-Claire Deville untersucht, konnte aber bis jetzt nur durch Behandlung eines gelösten Nagnesiumsalzes mit Kaliumdicarbonat erhalten werden. Um daraus das Kaliumcarbonat zu gewinnen, genügt es, das Salz für sich, oder bei Gegenwart von Wasser zu erhitzen. Es entwickelt sich Kohlensäure und das Doppelsalz zersetzt sich in lösliches Kaliumcarbonat und in unlösliches Magnesiumcarbonat:

$$2(MgCO_3 + CO_3HK) = 2MgCO_3 + CO_3K_2 + H_2O + CO_2.$$

Das hierbei gewonnene Magnesiumcarbonat dient wieder zu einer neuen Operation. Vf. benutzt zur Ausführung dieses Processes Magnesit, welchen er in einem Strome von Wasserdampf glüht. Die hierbei ausgetriebene Kohlensäure wird ebenso wie die, welche bei der Zersetzung des Doppelcarbonates frei wird, benutzt. Nach den bisher angestellten Versuchen scheint nicht die ganze Menge des Chlorkaliums in der angegebenen Weise umgewandelt zu werden, allein hiermit ist kein Verlust verknüpft, denn die Mutterlaugen, welche überschüssiges Chlormagnesium und unzersetztes Chlorkalium enthalten, geben beim Abdampfen Carnallit oder Chlorkalium, je nach den Bedingungen, unter denen man operirt. Das Nebenproduct bei der Fabrication, das Chlormagnesium, kann durch Glühen bei Gegenwart von Wasserdampf regenerirt werden. Das Verfahren ist durch Patent geschützt und in Frankreich bereits im Betriebe. (C. r. **92.** 725—26. [21.*] März.)

K. W. Jurisch, Ueber *Kausticirung von Sodalaugen.* (Chem. Ind. 1880. 377; Pol. J. **239.** 395—401.)

C. Reidemeister, Ueber *Natronverluste in der Sodafabrication.* (Chem. Ind. **4.** 75—77.)

Scheurer-Kestner, Ueber einige neue Methoden zur *Entschwefelung der Alkalilaugen.* Die Lösungen, welche man durch Auslaugen der rohen Soda nach Le Blanc erhält, enthalten Schwefelnatrium, worin eine Quelle grosser Unbequemlichkeiten für den Fabrikanten liegt, denn diese Substanz färbt die aus der Lauge dargestellten Producte und macht sie für gewisse Zwecke untauglich. Man hat auch schon verschiedentlich versucht, die Laugen davon zu befreien, und ist übrigens dahin gelangt, die Menge der Schwefelverbindungen zu reduciren. Die vollständige Entschwefelung sucht man gegenwärtig durch Oxydation zu erreichen, indem man in die Flüssigkeit Luft unter dem Drucke von 1,5—2 m Wasser bläst. Hierzu dienen in der Regel Wassertrommelgebläse, doch ist es vortheilhafter, ein Dampfstrahlgebläse zu nehmen. Pauli hat vorgeschlagen, der Lauge eine kleine Menge von Mangansuperoxyd zuzusetzen, indem hierdurch die Oxydation begünstigt wird. Der Vf. hat dies durch directe Versuche bestätigt. Die Wirkung erklärt sich sehr leicht, da bekanntlich das Manganhydrat sich unter denselben Bedingungen wie das Schwefelnatrium oxydirt; andererseits ist durch die Versuche von Fremy bewiesen, dass das Mangandioxyd oxydirend auf das Schwefelnatrium einwirkt, welches in den Laugen ist. Die Oxydation des Manganoxydes aber findet weit energischer statt, so dass diese zuerst und hierdurch indirect die des Schwefelnatriums bewirkt wird. Der Vf. hat dies übrigens durch directe Versuche nachgewiesen. Hierbei ist eine Temperatur von 75° die günstigste. Die Oxydation des Schwefelnatriums geht zuerst bis Hyposulfit, und unter dem Einflusse des Manganoxydes theilweise auch bis Sulfat, doch niemals vollständig. Will man eine vollständige Oxydation erzielen, so muss man zur Anwendung des elektrischen Stromes schreiten, worauf Merle und Co. ein Patent erhalten haben. Vf. hat Versuche hierüber angestellt, welche ergaben, dass in der That das Schwefelnatrium sofort vollständig in Sulfat umgewandelt wird, ohne zuvor andere Zwischenproducte zu bilden; auch hier begünstigt die Wärme die Reaction. (C. r. **92.** 878—81. [4.*] April. Paris.)

K. W. Jurisch, Ueber die *Oxydation der Sodalaugen* sonst und jetzt. (Pol. J. **240.** 55—61. Anf. April. [Jan.] Widnes, Lancashire.)

Josef v. Ehrenwerth, Studien über den *Thomas-Gilchrist-Process.* Ein Anhang zu den früheren Arbeiten des Vf's. Diese Mittheilungen erstrecken sich auf neuere Erfahrungen und Ansichten, welche über diesen Process Platz gegriffen haben: Einrichtung und Bau der Thomashütte, Betrieb und Betriebsresultate, Theorie des Thomas-Gilchrist-Processes. (Oesterr. Ztschr. **29.** 61—63 und mehrere Fortsetzungen.)

N. A. Jossa, Ueber den Stand der *Roheisen-Industrie in Russland.* (Pol. J. **239.** 219—33. Anf. Febr. St. Petersburg.)

A. Liversidge, Ueber die *Einwirkung von Seewasser auf Gusseisen.* (Chem. N. **43.** 121. 18. März. [1. Sept. 1880.] New-South-Wales, Roy. Soc.)

Egleston, Ueber die directe Darstellung *von Schmiedeeisen in Nordamerika.* (B.- u. H.-Z. **40.** 49—51. Mitte Febr.)

A. Herzfeld und **G. Feuerlein,** Ueber die *Bestimmung der in citronensaurem Ammoniak löslichen Phosphorsäure.* Die Resultate der Untersuchung sind folgende: 1. Die Lösungsfähigkeit des citronensauren Ammoniaks für ²/₃ phosphorsauren Kalk beruht auf keiner Umsetzung, sondern auf einer Doppelsalzbildung. Der gesättigte phosphorsaure Kalk dagegen muss aufgeschlossen werden, um in Lösung zu gehen. 2. Aus einer concentrirten Lösung von ²/₃ phosphorsaurem Kalk in Ammoncitrat fällt Ammoniak ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $CaNH_4PO_4 + xH_2O$, ebenso wie es aus einer concentrirten wässerigen Lösung von ²/₃ phosphorsaurem Natron das Doppelsalz $Na_2NH_4PO_4 + 12H_2O$ fällt. Ersteres Salz ist stets in grösserer oder geringerer Menge bei Fällung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia aus einer Lösung von ²/₃ phosphorsaurem Kalk in Ammoncitrat im Niederschlage enthalten und erhöht das Gewicht desselben. 3. Bei Anwendung der Petermann'schen Methode findet man daher stets etwas zu viel Phosphorsäure, und zwar um so mehr, je reicher die Ammoncitratlösung an ²/₃ phosphorsaurem Kalk ist. Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden erstens durch doppelte Fällung der phosphorsauren Ammoniakmagnesia, zweitens dadurch, dass man im Niederschlage die P_2O_5 mittels Urans bestimmt und drittens wahrscheinlich durch Zusatz einer gewissen Menge von Ammoncitrat zur Lösung. — 4. Für uns in Deutschland ist augenblicklich die Differenzmethode vorzuziehen, da die in citronensaurem Ammoniak lösliche Phosphorsäure nur neben der wasserlöslichen und Gesammtphosphorsäure verlangt wird. — 5. Zur Bereitung einer überall gleichmässigen Ammoncitratlösung empfiehlt sich die Neutralisation der Citronensäure mittels des käuflichen kohlensauren Ammoniaks. Man verdünnt die Lösung bis zum specifischen Gewicht 1,105. — 6. Die Differenzmethode giebt mit der Petermann'schen übereinstimmende Resultate. Innerhalb gewisser Grenzen bleiben die erhaltenen

Resultate bei Anwendung verschiedener Substanzmengen dieselben. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 191—208. April. Halle. Landw. Vers.-St.)

F. Sebor, *Die gegenwärtigen Manipulationen der Zuckerfabrication.* (Listy chem. **5.** 217—232. April.)

Jos. Simácek, *Die böhmische Weinwirthschaft.* (Listy chem. **5.** 159—163; 186—191. Februar.)

R. Kayser, Ueber die *alkalischen Erden im Weine.* Kalk und Magnesiaverbindungen sind nie fehlende Bestandtheile der Weinasche. Der Kalkgehalt ist bei jungen Weinen am grössten und nimmt mit dem Aelterwerden ab, wahrscheinlich infolge der Ausscheidung von neutralem Calciumtartrat; der Gehalt der Magnesia aber bleibt ziemlich unverändert und überwiegt immer den Kalkgehalt, bei jungen Weinen wenig, bei älteren mehr. Das Minimum von Kalk, welches Vf. bis jetzt gefunden, betrug 3 mg. in 100 ccm (alter 65er Bordeaux), das Maximum 16 mg (junger 78er Frankenwein); deutsche Rheinweine haben im Mittel 9—12 mg CaO. Der grösste Magnesiagehalt betrug 22 mg (dreijähriger Moselwein) und 40 mg (Malaga). Ferner hat sich bei einer Reihe von Versuchen zwischen Phosphorsäure und Magnesia im Durchschnitt das constante Verhältniss 10 : 6 ergeben, was darauf hinweist, dass Phosphorsäure und Magnesia aneinander als einfach saures Salz PO_4HMg vorkommen, da $P_2O_5 : 2MgO = 10 : 5{,}63$. (Rep. anal. Chem. 1881. 15. März. Nürnberg.)

W. Hadelich, Analyse eines *Weissweines*, in der Umgegend von Erfurt gewachsen. Die Untersuchung ergab folgende Zusammensetzung:

Specifisches Gewicht	0,9976	
Alkohol	6,55	Gewproc.
Extract	2,28	„
Gesammte Säure, als Weinsäure berechn.	0,62	„
Freie Weinsäure	0	„
Gebundene Weinsäure	0,23	„
Aepfelsäure und Gerbstoff	verhältnissm. reichl.	
Glycerin	0,63	„
Asche, mit alkalischer Reaction	0,281	„
Kali	0,1294	„
Kalk	0,0042	„
Magnesia	0,0250	„
Phosphorsäure	0,0527	„
Schwefelsäure	0,0421	„
Chlor	0,0054	„
Drehung in 200 l Röhre —0,7° nach Links Ventzke-Soleil.		

Die Zusammensetzung der Asche ist folgende: 46,08 K_2O, 3,83 Na_2O, 1,51 CaO, 8,93 MgO, 0,33 Fe_2O_3, Spur Al_2O_3, 2,18 CO_2, 1,56 SiO_2, 18,79 P_2O_5, 15,00 SO_3, 1,95 Cl. (Rep. anal. Chem. **1.** 101. 1. April. Erfurt.)

A. G. Jericka, Zur *Conservirung von Bierhefe* empfiehlt Vf., die frische Hefe abzuseihen, vollends auszupressen und alsdann mit eingedicktem zu zerriebenem Malzextracte vermischen. Der so erhaltene klebrige Teig hielt sich am Eis 6 Monate lang vollkommen unversehrt und bei voller Gährkraft. Auch in einer Kohlensäureatmosphäre soll sich trocken ausgepresste Bierhefe lange unverändert erhalten. (Listy chem. **5.** 229—33. Apr. Interlaken.)

H. Grimmer, Ueber den *Stickstoffgehalt von Malzwürzen* und Abnahme desselben während der Gährung. (Ber. Chem. Ges. **14.** 140—44. 14. Febr. [19. Jan.] München, Wissenschaftl. Stat. für Brauerei.]

B. C. Niederstadt, *Johnston's flüssiges Ochsenfleisch.* Dieses flüssige Ochsenfleisch, fabricirt von John L. Johnston in Montreal in Canada, hat in England und Frankreich bereits die empfehlendsten Aussprüche vieler Fachmänner sich erworben; es ist eine concentrirte Fleischflüssigkeit, welche das Fleischfibrin, wie alle Proteïne, als: Albumin, Sarkosin, Kreatin, Syntonin enthält. Eine Vergleichung desselben mit Liebig's Fray-Bentos-Extract ergiebt folgendes Resultat:

Minimal- und Maximalzahlen aus 7 Untersuchungen von JOHNSTON'S Extract:	Der Gehalt aus 10 Untersuchungen von Fray-Bentos-Extract:
44,00 p. c. Wasser	13,2—29,2 p. c. Wassergehalt
5,8 p. c.—7,2 p. c. Stickstoff	2,60—9,04 p. c. Stickstoff
24—28,25 p. c. in Alkohol unlösliche Proteïnstoffe (Albumin)	49,50—68,70 p. c. organische Substanz
22—29 p. c. in Alkohol von 80 p. c. lösliche Substanz	50,70 p. c. in Alkohol von 80 p. c. lösliche Substanz
9,2 p. c.—10,34 p. c. Asche.	10,5 p. c.—21,4 p. c. Asche.
Aschen-Zusammensetzung:	In der Asche sind enthalten:
32,5—34,0 p. c. Kali	30,1 p. c.—32,5 p. c. Kali
21,0—23,3 p. c. Phosphorsäure	36,5 p. c.—38,0 p. c. Phosphorsäure.

(Arch. Pharm. [3.] **18.** 196—97. Ende März. Hamburg.)

Prud'homme, Ueber einen neuen, aus dem *Cöruleïn sich ableitenden Farbstoff.* Erhitzt man Cöruleïn mit Anilinsalz bis zur Schmelzung in einem emaillirten Gefäss, so entwickelt sich in reichlicher Menge Chlorwasserstoff, und man kann die Reaction für beendet ansehen, wenn eine der Masse entnommene Probe in verdünnter Natronlauge sich ohne eine Spur von Grün mit braun-gelber Färbung löst. Die in Wasser gegossene Masse bringt man auf ein Filter und wäscht sie mit kochendem Wasser so lange aus, bis dies farblos abläuft. Das gelblich gefärbte Waschwasser enthält noch Anilinsalz und färbt Beizen mit einer schwachen unreinen Olivenfarbe. Durch Behandlung der auf dem Filter bleibenden Masse mit Alkohol entziehe man derselben den neugebildeten Farbstoff. Das Filtrat stellt eine gelbe, prachtvoll grün fluorescirende Flüssigkeit dar. Lässt man die alkoholische Lösung allmählich in Wasser eintreten bei Einwirkung von Luft, so scheiden sich braune Flocken aus, welche mit Natriumsulfit eine grüne, bei Zusatz von Ammoniak blau werdende Flüssigkeit liefern. Mit dem so behandelten Farbstoff lässt sich färben. Die Färbung vollzieht sich langsam und nahe bei der Siedehitze. Mit Eisen als Beize erhält man ein bläuliches Grün, mit Eisen und Thonerde ein weniger dunkles Grün, mit Thonerde (für Roth) ein Indigblau, mit Thonerde (für Rosa) ein violet Blau, mit schwacher Eisenbeize ein bläuliches Grün, mit Chrom ein Grün. Cöruleïn führt mit denselben Beizen zu gelblichen Grünen. Der im Alkohol unlösliche Rückstand färbt nicht und führt bei der Dämpfung unter den beim Färben mit Cöruleïn gebräuchlichen Bedingungen zu einer unreinen Olivenfarbe. Die mit obigen Beizen erzielten Farben besitzen die Echtheit der Färbungen mit Cöruleïn. Der Vf. glaubt, dass der neue Farbstoff von dem Cöruleïn durch Ersatz von einer oder mehreren Hydroxylgruppen durch die C_6H_5NH-Gruppe sich ableite. (Bull. Soc. Mülh.; Chem. Ind. **4.** 86).

A. de Montlaur, Ueber die Fabrication von *Galleïn und Cöruleïn.* Um zunächst Pyrogallol zu erzeugen, wird Gallussäure in einem gusseisernen, emaillirten Autoclaven in der Kälte und ohne Druckerhöhung dibromirt und nach Entweichen der Bromwasserstoffsäure während einer Stunde mit $1^1/_2$ Aequivalenten Brom auf 100° erhitzt. Nach Abscheidung der überschüssigen Bromwasserstoffsäure oder des Broms fügt man Natriumsulfhydrat zu und erhitzt den geschlossenen Autoclaven auf 60°; man behandelt nun mit Alkohol, decantirt und verdampft den Alkohol in einer kupfernen Retorte. Man erhält auf diese Weise 60—70% Pyrogallol mit einem Verlust von 5—10% Brom. Zur Bildung des Galleïns versetzt man in der Retorte, worin das Pyrogallol sich abgeschieden hat, die Masse mit der Hälfte ihres Gewichtes an Phtalsäure und erzeugt das Galleïn in der üblichen Weise, hierauf laugt man mit kochendem Wasser aus und bringt es dann in eine Filterpresse. Um das Galleïn in Pastenform zu haben, setzt man in der Kälte $^1/_{15}$ des erforderlichen Gewichtes an Natron zu. Nach Ablauf einer Stunde wird filtrirt. Dieses Natron ist dann fast vollständig als Metagallat vorhanden. Behandelt man nun die Masse mit dem Rest des Natrons, und zwar in der Siedehitze, so erhält man das Galleïn, nachdem man den Process mehrfach wiederholt, in hinlänglich reinem Zustand, sofern man dafür Sorge trägt, dass die Lösung sich nicht an der Luft oxydirt. Bezüglich der sehr unklaren Beschreibung der Cöruleïndarstellung muss auf die Originalnotiz selbst verwiesen werden. (Mon. sc. **10.** 1338; Chem. Ind. **4.** 86).

O. Losse, Darstellung von *empfindlichem Bromsilber für Emulsionen.* Um das lästige und nie von absolutem Erfolge begleitete Auswaschen der Gelatineemulsion zu vermeiden, versuchte Vf. im October vorigen Jahres das Bromsilber getrennt darzustellen und dann

erst, je nach Bedarf, mit der Gelatine zu mischen. Da die Versuche ein günstiges Resultat ergaben und die angewandte Methode von den bisher in dieser Richtung vorgeschlagenen Verfahrungsarten abweicht, so theilt sie Vf. im Folgenden mit. Chemisch reines Bromkalium wurde in der erforderlichen Menge Wasser gelöst, dazu ungefähr $^1/_4$ des Gewichtes der für die Emulsion bestimmten Gesammtmenge der Gelatine gegeben und nach dem Einweichen alles in gelinder Wärme gelöst. Im Dunkeln wurde nun das salpetersaure Silber ungelöst zugesetzt, die Mischung $^1/_2$ Stunde gekocht und in die noch heisse Masse soviel Essigsäure gegeben, als für eine vollständige Verflüssigung des Leimes als nöthig erachtet wurde. Nach einiger Zeit wurde die Masse in viel destillirtes Wasser ausgegossen, in ein cylindrisches Gefäss gebracht und einige Tage sich selbst überlassen. Das in dem Wasser suspendirte Bromsilber war so fein, dass es durch ein Papierfilter nicht zurückgehalten werden konnte, aber hatte sich nach Verlauf einiger Tage so weit in dem Cylinder abgesetzt, dass das überstehende Wasser, welches die zu entfernenden Salze, die Essigsäure und die Gelatine enthielt, abgegossen werden konnte. Die zurückbleibende breiige Masse wurde mit ein wenig Ammoniak versetzt, um die Essigsäure abzustumpfen, und konnte dann beliebig mit Gelatine gemengt werden, mit welcher sie nach kräftigem Schütteln eine gute Emulsion bildete. (Phot. Arch. **22.** 37—38. 6. März. Potsdam.)

Knublauch, Ueber die *Leuchtkraft des Benzols, Toluols, Aethylens und Aethyläthers.* Diese Versuche wurden angestellt, um Aufschluss zu erhalten über den Werth der „Lichtgeber" der Leuchtgase. Die genannten Verbindungen wurden mit dem Leuchtgase selbst am Photometer verbrannt. Die Ergebnisse der Versuche bringt Vf. mit der Annahme in Verbindung, dass das Leuchten einer kohlenstoffhaltigen Verbindung beim Verbrennen von ausgeschiedenem glühenden Kohlenstoffe herrührt, und findet aus seinem Resultate, dass die Leuchtkraft gleicher Volume zugleich das Verhältniss ausdrückt, in welchem der Kohlenstoff aus dem Molekül der Verbindung ausgeschieden wird. Hieraus leitet er den allgemeinen Satz ab: Die Zahl von Kohlenstoffatomen, welche aus dem Molekül einer organischen Verbindung beim Verbrennen in einer normal leuchtenden Flamme ausgeschieden wird, ergiebt sich durch Division von 24 in die Leuchtstärken, welche bei einem stündlichen Consum des Molekulargewichtes in Grammen erzielt werden. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der Versuchsresultate:

	Molekül in g	Kohlenstoffgehalt in g	Kohlenstoff ausgeschieden in g	Kohlenstoff in Procenten der Verbindung ausgeschieden	Vom Kohlenstoffgehalte ausgeschieden in p. c.	Leuchtkraft beim ständlichen Consum des Molekulargew. in g	Atome Kohlenstoff ausgeschieden aus dem Molekül
C_6H_6	78	72	72 = 6 At.	92,3	100	144	$\frac{144}{24}$ = 6 At.
C_7H_8	92	84	72 = 6 At.	78,3	85,7	144	$\frac{144}{24}$ = 6 At.
C_2H_4	28	24	12 = 1 At.	42,8	50,0	24	$\frac{24}{24}$ = 1 At.
$C_4H_{10}O$	74	48	12 = 1 At.	16,2	25,0	24	$\frac{24}{24}$ = 1 At.
C	—	24	—	—	—	48	—

Würde man im Stande sein, bei der Destillation der Kohlen allen Kohlenstoffgehalt des Aethylens in Benzol überzuführen und dem Gase bleibend zuzuführen, so würde das gleiche Gewicht Kohlenstoff die doppelte Leuchtkraft erzeugen:

$$3C_2H_4 = C_6H_6 = 3 \times 1 : 1 \times 6 = 1 : 2.$$

(Ber. Chem. Ges. **14.** 240—46. 14. Febr. [26. Jan.] Cöln.)

E. J. Maumené, Ueber die *Einwirkung erhitzter Schwefelsäure auf Oele.* Eine Schwefelsäure, die frisch auf 320° erhitzt wurde, ohne dabei eine Spur Wasser zu verlieren, zeigt in Bezug auf die Temperaturerhöhung, welche bei ihrer Einwirkung auf Oele eintritt, von einer gleichen Säure älterer Darstellung auffallende Verschiedenheiten. Vf. hatte verschiedene Sorten Leinöl zu untersuchen. Es wurden zwei Versuchsreihen ge-

macht. Die eine mit gewöhnlicher Säure, die andere mit zuvor auf 320° erhitzter und wieder abgekühlter. Folgende Tabelle giebt die Resultate:

Oel gepresst aus Samen von	Beschaffenheit des Oeles	Temperatur bei der Einwirkung	
		der alten Säure	der frisch erhitzten Säure
Bombay	3 Jahre alt	+66,2°	+148°
Dép. du Nord	Gekocht m. etwas Bleigl.	+59,0°	+146°
Lille	2 Jahre alt	+58,2°	—
Arras	Frisch	+55,0°	+133°
Russland	1 Jahr alt	+55,0°	+133°
Gemenge	6 Monate alt	+44,0°	—
Gemenge	2 Jahre alt	+44,0°	+120°
Russland	Gekocht ohne Siccatif	+44,0°	—
Russland	1 Jahr alt	+43,0°	—
Lille	1 Monat alt	+38,0°	+112°

(C. r. **92.** 721—22. [21.*] März.)

E. J. Maumené, Eine neue Methode zur *Prüfung der Oele*. Dieselbe besteht in der Behandlung der Oele mit einer abgemessenen gechlorten Alkalilösung. Vf. hat dieselbe schon vor längerer Zeit angegeben, ohne analytische Resultate beizubringen. Er lässt jetzt einige folgen. 10 ccm Oel wurden im Wasserbade eine Stunde lang mit 20 ccm Kalilauge erhitzt, welche 123 ccm Schwefelsäure neutralisirten, die im Liter 98 g enthielt. Nach Ablauf dieser Zeit gaben alle Oele, welche in der vorstehenden Notiz des Vf's. genannt sind, einen festen Seifenkuchen, welcher sich leicht durch Abtropfen von der Kalilösung befreien liess. Diese wurde sodann mit Schwefelsäure titrirt und gab verschiedene Resultate. (Statt 123 ccm Schwefelsäure wurden zwischen 72,3 und 105,0 ccm gebraucht. (C. r. **92.** 723. [21.*] März.)

Ueber die Analyse von photographischer Gelatine- und Collodion-Emulsion,

von

J. M. Eder in Wien.

Photographische Bromsilber-Emulsionen werden, zum überwiegend grösseren Theile in Form von Gelatine-Emulsion, zum kleineren Theile in Form von Collodion-Emulsion oder Collodion-Gelatine-Emulsion, in neuerer Zeit sehr häufig in den Handel gebracht. Nicht selten trifft man auch Chlorsilber-Emulsionen oder gemischte Emulsionen an. Diese Producte unterliegen bedeutenden Schwankungen bezüglich des Silbergehaltes, der Empfindlichkeit und des Preises. Im Allgemeinen wird der Werth einer Emulsion zuerst durch die Lichtempfindlichkeit, ferner aber durch deren Silbergehalt bestimmt, da die Darstellungsweise empfindlicher Emulsionen kein Geheimniss mehr ist und aus diesem Grunde im Allgemeinen das Hinaufschrauben des Preises nicht gerechtfertigt erscheint.

Vf. machte schon vor Monaten darauf aufmerksam (Pol. Journ. **238.** 245), dass käufliche Emulsionen ziemlich häufig erstaunlich viel Leim und wenig Bromsilber enthalten. Diese Emulsionen haben für den Käufer den Nachtheil, dass man sie in sehr dicken Schichten auf die Glasplatten auftragen muss und mit einer gegebenen Menge Emulsion nur eine kleine Anzahl Platten überziehen kann; überdies haben die dicken, an Gelatine reichen Schichten noch eine Reihe von Uebelständen in Gefolge.

Zur chemischen Analyse von Emulsionen empfiehlt Vf. folgenden Weg, welcher mit grosser Raschheit befriedigende Resultate liefert.

1. *Gelatine-Emulsion.* Dieselbe kommt theils gelöst in Form von Gallerte, theils getrocknet in Form von unregelmässigen Knollen und Stücken oder in Blattform, theils auf Glasplatten oder Papier aufgetragen vor.

a. *Bestimmung des Silbers.* Von der gelösten Gelatine-Emulsion werden etwa 10 g abgewogen, mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasser verdünnt, mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und einige Stunden am Wasserbade digerirt. Das Bromsilber wird durch diese Behandlung als compacter Niederschlag gefällt und kann leicht auf einem Filter gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen werden. Zur Controle wird das Bromsilber mit kohlensaurem Natron-Kali goschmolzen, wodurch es in Metall übergeht und als solches gewogen werden kann. Getrocknete Gelatine-Emulsion wird zunächst in Wasser eingeweicht, dann in der Wärme gelöst und in der erwähnten Weise behandelt.

Von mit Gelatine-Emulsion überzogenen Glasplatten lässt sich eine zur Analyse hinlängliche Menge dadurch erhalten, dass man die Schicht in kaltem Wasser anquellen lässt, mittels eines Spatels ablöst, trocknet und jetzt erst zur Analyse bringt. Das auf einer Platte befindliche Gesammtgewicht an Emulsion kann dadurch leicht bestimmt werden, dass man die überzogene Platte wiegt, mit heissem Wasser wäscht, wodurch die Gelatine-Emulsion entfernt wird, und wieder wiegt. Ein etwaiger Versuch, den Silbergehalt durch blosses Glühen etc. zu bestimmen, würde zu falschen Resultaten führen, weil nicht nur die Gelatine einen wechselnden Aschengehalt aufweist, sondern auch nicht selten Kaliumnitrat oder Bromid (vom schlechten Auswaschen der Emulsion bei deren Darstellung herrührend) zugegen sind.

b. *Bestimmung von Bromsilber neben Jod- und Chlorsilber.* Die Emulsion enthält meistens nur Bromsilber. Jedoch finden sich Jodbromsilber-Emulsionen, welche beiläufig 10 Mal mehr Bromsilber als Jodsilber enthalten, im Handel (namentlich in England) vor. Man erkennt diesen Zusatz schon an der tiefgelben Farbe der auf einer Platte ausgebreiteten Emulsion. Sehr selten wird eine Chlorsilber haltige „Bromsilber-Gelatine" vorkommen. Die Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodsilber gelingt leicht, wenn man die mittels Salpetersäure ausgeschiedenen Silbersalze nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse untersucht. Für eine annähernde Bestimmung genügt es, den Niederschlag zuerst mit kohlensaurem Ammoniak (wobei sich Chlorsilber löst und aus der Lösung durch Salpetersäure gefällt wird), dann mit Aetzammoniak (wobei Bromsilber in die Lösung geht) zu behandeln; etwa vorhandenes Jodsilber bleibt ungelöst am Filter. Bei genauen Analysen sind die bekannten streng quantitativen Methoden einzuhalten.

c. *Bestimmung des Gelatine- und des Wassergehaltes.* Durch Eindampfen und Trocknen bei 100° ergiebt sich der Wassergehalt. Aus der Trockensubstanz, von welcher Bromsilber und Bromkalium u. a. abgezogen wird, findet man den Gelatinegehalt. Eine genaue Bestimmung des Gelatinegehaltes erscheint meistens überflüssig. Lufttrockne Gelatine-Emulsion giebt bei 100° ungefähr 8 bis 15 p. c. Wasser ab.

d. *Prüfung auf fremde schädliche Salze.* Insbesondere muss das Augenmerk darauf gerichtet sein, ob die Emulsion bei ihrer Darstellung von überschüssigen Bromsalzen oder nebenbei entstandenen Alkalinitraten befreit wurde. Zu diesem Ende wird eine grössere Menge der Gallerte durch grossmaschigen Canevas gepresst und 50 g davon mit kaltem Wasser 12 bis 15 Stunden macerirt. Die etwa in der Emulsion enthaltenen löslichen Salze diffundiren in's Wasser und können qualitativ (nach mehrmaligem Erneuern des Wassers auch quantitativ) bestimmt

werden. Häufig lässt sich auf diese Weise ermitteln, ob die Emulsion mittels Bromkalium oder Ammonium hergestellt wurde. Ein Fall kam dem Vf. vor, wo der Gelatine-Emulsion Cyankalium einverleibt wurde, um sie schleierlos zu machen; dieser Zusatz verräth sich meistens durch den Geruch.

e. *Ein Zusatz von Alkohol* (ungefähr von 5 bis 10 p. c.) kommt sehr häufig vor. Man wird darauf beim Behandeln der Gelatine-Emulsion mit Schwefelsäure aufmerksam, denn es entwickelt sich in diesem Falle ein angenehmer ätherischer Geruch. Quantitativ kann der Alkohol durch die Destillationsprobe bestimmt werden. Als Antiseptica werden Carbolsäure und Thymol beigemengt; diese Zusätze verrathen sich durch ihren Geruch, namentlich beim Digeriren mit Schwefelsäure. Salicylsäure kann nachgewiesen werden, wenn man die im warmem Wasser gelöste Gelatine-Emulsion mit dem zwei- bis vierfachen Volum Alkohol fällt, das Filtrat eindampft, den Rückstand mit Aether auszieht, verdunstet und dann mit verdünnter Eisenchloridlösung reagirt. (Violetfärbung, welche durch Essigsäure nicht verschwindet, deutet auf Salicylsäure.)

f. *Ueberschüssiges Silbernitrat* kommt in keiner zu Aufnahmen in der Camera bestimmten Negativ-Emulsion vor, denn es würde beim Uebergiessen mit dem Entwickler das Schwärzen der ganzen Schicht veranlassen. Wohl aber wird Chlorsilber-Gelatine-Emulsion, auf welche einfach (ohne Entwicklung) copirt wird, in den Handel gebracht, welche grosse Mengen überschüssiges Silbernitrat enthält. Man kann sich von der Anwesenheit des Silbernitrates durch Betupfen mit einer neutralen Kaliumchromatlösung überzeugen; bei Gegenwart von Silbernitrat entsteht ein tief rother Fleck. Quantitativ kann das Silbernitrat dadurch bestimmt werden, dass man die Emulsion in warmem Wasser löst und mit Chlornatriumlösung (unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator) titrirt, oder die Emulsion mit Salpetersäure erhitzt, filtrirt und im Filtrate das Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt.

2. *Collodion-Emulsion.* Gegenwärtig kommen Collodion-Emulsionen nur mehr seltener in den Handel. Sie verrathen sich schon durch den Aethergeruch; denn es gehört zu den seltensten Ausnahmen, dass eine Collodion-Emulsion in einem anderen Lösungsmittel als Aether-Alkohol gelöst ist.

a. *Bestimmung des Silbergehaltes.* Derselbe kann durch einfaches Glühen der trocknen Emulsion nicht genügend genau bestimmt werden, weil das in der Emulsion vorhandene Pyroxylin beim Erhitzen wohl nicht explodirt, aber meistens unter schwachem Verpuffen abbrennt, wodurch Verluste herbeigeführt werden. Das Verbrennen und Einäschern der Collodion-Emulsion gelingt aber leicht und sicher, wenn man folgenden Kunstgriff anwendet.

Man befeuchte die in einem geräumigen Porcellantiegel befindliche getrocknete und gewogene Collodion-Emulsion (ungefähr 1 g) mit concentrirter Salpetersäure, erwärmt den Tiegel, bis die Salpetersäure verdampft ist und erhitzt dann allmälig bis zum Glühen. Durch das Erwärmen mit Salpetersäure verliert das Pyroxylin die heftige Explosionsfähigkeit und verbrennt ruhig. Durch diese Operation erhält man Brom-, Chlor- oder Jodsilber in fast gänzlich unzersetztem Zustande als Glührückstand, und dieser kann sofort gewogen und als das entsprechende Silbersalz in Rechnung gezogen werden. Genauer und zuverlässiger erscheint es aber, das Bromsilber etc. durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali zu Metall zu reduciren und das regulinische Silber (wie oben angegeben) zu wiegen.

b. *Die Bestimmung des Bromsilbers neben Jod- und Chlorsilber* ist in C[illegible]-Emulsionen etwas weniger einfach als bei Gelatine-Emulsionen, [illegible] dieser Silberverbindungen vom Collodion nicht so leicht wie von [illegible] ist. *Am besten gelingt diese* Bestimmung dadurch, dass man [illegible]

vorhin be[illegible]n wurde, durch Glühen zerstört, den Glührückstand mit kohlensaurem Natron-Kali erhitzt, wobei sich metallisches Silber und Bromnatrium etc. bildet. Laugt man die Masse mit Wasser aus, so kann in der Lösung Brom, Jod und Chlor neben einander nach den bekannten Methoden bestimmt werden. Genauere Resultate liefert folgender Weg: Die von Aether-Alkohol befreite Collodion-Emulsion wird mit einem grossen Ueberschusse von Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht längere Zeit erwärmt, wodurch das Pyroxylin aufgelöst wird und die Silberverbindung zu Boden fällt; sie wird dann gewaschen und weiter untersucht.

Zur näheren Orientirung führt Vf. an, dass als „Negativ-Emulsionen", d. h. solche, welche zur Aufnahme in der Camera bestimmt sind, meistens Bromsilber oder Bromjodsilber-Emulsionen vorkommen. Chlorsilber-Emulsionen sind nur zum directen Copiren (Herstellung von Diapositiven) bestimmt.

c. *Bestimmung des Lösungsmittels.* Eine Partie der Emulsion (50 bis 100 g) wird fractionirt, destillirt und auf diese Weise Aether und Alkohol annähernd getrennt. Man nehme auf vorhandene Essigsäure und Holzgeist (wohl nur in englischen Emulsionen) Rücksicht. — Als Controle muss der Trockenrückstand bei 100^0 bestimmt werden.

(Schluss folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger &**

№ 26. Chemisches Central-Blatt. 29. Juni 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Albert R. Leeds, Ueber die *Einwirkung von Ozon, nascirendem Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd auf Benzol.* Die Beobachtung von HOUZEAU und RÉNARD, dass bei der Einwirkung von Ozon auf Benzol Ameisensäure und Essigsäure entsteht, wurde bestätigt, ausserdem noch Oxalsäure erhalten, dagegen konnte das von jenem angekündigte, heftig explodirende *Ozobenzol* nicht nachgewiesen werden. Nascirender Sauerstoff, durch Einwirkung von feuchtem Phosphor auf Luft, oxydirt bekanntlich das Sauerstoffmolekül zu Ozon, das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd und ein Molekül Stickstoff in Gegenwart von Wasser zu Ammoniumnitrat, fügt man aber Benzol hinzu, so verschwindet die Ozonreaction. Die erhaltenen Producte sind verschieden, je nachdem die Reaction im Sonnenlichte oder im zerstreuten Tageslichte stattfindet. Im ersteren Falle wird bei längerer Einwirkung eine grosse Menge von Phenol und von Oxalsäure gebildet, wobei der der Oxydation entgehende Phosphor sich in gelbrothen Phosphor verwandelt und die Flüssigkeit farblos bleibt. Dagegen nimmt dieselbe im zerstreuten Tageslichte, während der Kolben an einem warmen Orte steht, eine dunkelgelbe Farbe an, und es bildet sich eine grosse Menge von Oxalsäure, aber kein Phenol.

Vf. wiederholte ferner die Versuche von HOPPE-SEYLER mit Palladiumwasserstoff (nascirender Wasserstoff), wobei er, wie dieser, die Phenolbildung aus Benzol nachweisen konnte. (Ber. Chem. Ges. **14**. 975—77. 25. April. [21. März.] Hoboken, Stevens Inst.)

H. B. Dixon, Ueber die *Oxydation der schwefligen Säure.* Wenn schweflige Säure mit einer grossen Menge Luft gemischt, über eine feuchte Oberfläche streicht, so wird besonders bei Gegenwart eines Alkali viel Sulfat gebildet. Es blieb zu untersuchen, ob diese Oxydation auch bei 100° und bei Gegenwart von Wasserdampf und Luft stattfindet, was für die Frage der Bildung oder Nichtbildung von Schwefelsäure bei der Verbrennung von Leuchtgas von Interesse ist. Der Vf. erhitzte ein Gemenge von schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasserdampf auf 100° und beobachtete, ob eine Volumänderung stattfindet. Eine solche trat nicht ein, so lange man auch die Erhitzung fortsetzte. Beim Abkühlen aber trat eine Contraction ein; 38,98 ccm eines solchen Gemenges massen, nachdem sie 2 Stunden bei 5° gestanden hatten, nur noch 38,91 ccm, und nachdem sie abermals 2 Stunden bei 0° gestanden, nur noch 38,86 ccm. Der Vf. schliesst hieraus, dass schweflige Säure in einer Atmosphäre von Wasserdampf, so lange die Temperatur über dem Thaupunkte liegt, nicht oxydirt wird, und dass die Schwefelsäure, welche man in einem Raume, in welchem Leuchtgasflammen brennen, findet, aus wässeriger schwefliger Säure entsteht, die sich zuerst gebildet hat, und dann an feuchten Oberflächen höher oxydirt. (Chem. N. **43**. 193. 29. April. London, Chem. Soc.)

Rob. Warington, Ueber *anscheinende Entwickelung von salpetriger Säure beim Abdampfen von Wasser.* (Journ. Chem. Soc. **39**. 229—34; C.-Bl. 1881. 291.)

D. Tommasi, Ueber die Einwirkung von *Kaliumnitrat auf Chlorammonium.* Bekanntlich erhält man beim Erhitzen einer gemischten Lösung beider Salze Stickstoff und Wasser. *Wendet man aber die Salze im trocknen Zustande an, so sind die Produc*

andere, und ihre Natur hängt vor Allem von der Erhitzungstemperatur ab. Der Vf. kann noch nichts Näheres hierüber mittheilen, will aber die Aufmerksamkeit auf eine, bei dieser Gelegenheit gemachte eigenthümliche Beobachtung lenken. Wenn 10 g Kaliumnitrat in einem Porcellantiegel geschmolzen und dann mit einer kleinen Menge von Chlorammonium versetzt werden, so rotirt das letztere Salz auf der geschmolzenen Masse mit einer grossen Lebendigkeit, entzündet sich und brennt mit purpurvioletter Flamme, begleitet von einer schwachen Detonation. Mit Ammoniumsulfat ist die Erscheinung noch bestimmter, doch darf man hiervon nur sehr kleine Mengen anwenden, da der Versuch sonst wegen der Wegschleuderung glühender Massen gefährlich werden kann. Die Producte der Einwirkung von Kaliumnitrat auf Chlorammonium sind: Chlorkalium, Ammoniak, salpetrige Dämpfe und wahrscheinlich auch Stickstoff. Mit Ammoniumsulfat erhält man dieselben Producte, nur selbstverständlich statt Kaliumchlorid Kaliumsulfat. Wirft man Ammoniumnitrat auf geschmolzenes Kaliumnitrit, so erfolgt die Reaction unter bedeutender Lichtentwickelung. Besteht das Ammoniumnitrat aus kleinen Krystallen, so zeigen sich eine Menge leuchtender Punkte, ist es aber nur ein Krystall, so verwandelt sich derselbe in eine, von einem Phosphorescirungsring umgebene Kugel, rotirt mit grosser Schnelligkeit und explodirt dann unter Entstehung einer schönen Flamme. (Chem. N. **43.** 241 bis 242. 27. Mai.)

L. T. Wright, Ueber *Ammoniumnitrit* und die Einwirkung von Wasserstoff und Stickoxyd bei Gegenwart von Platinschwamm. Vf. war veranlasst, die Einwirkung von Chlorammonium auf Kaliumnitrit in siedender wässeriger Lösung zu studiren, und fand die Gleichung:

$$NH_4Cl + KNO_2 = N_2 + KCl + 2H_2O$$

bestätigt. Er wiederholte sodann den Versuch von G. S. Johnson über Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm (S. 177), war aber nicht im Stande, die von diesem erhaltenen Resultate zu bestätigen. Wenn Wasserstoff und Stickstoff (3 : 1) über Platinschwamm geleitet werden, so werden allerdings kleine Mengen von Ammoniak gebildet, aber der Stickstoff enthält immer Spuren von Stickoxyd, welche an dem Geruche und durch die rothen Dämpfe erkannt werden, die sich bei der Berührung mit Luft bilden. Der Vf. fand, dass eine Lösung von Eisensulfat das Stickoxyd nicht vollständig absorbirt, und dieses bildet, wie bekannt, wenn man es mit Wasserstoff über Platinschwamm leitet, Ammoniak. Stellt man den zu dem Versuche dienenden Stickstoff statt aus Ammoniumnitrit durch Einwirkung von Kaliumhypobromit und Chlorammonium dar, so tritt kein Ammoniak bei dem obigen Versuche auf. Wurde der Stickstoff durch Erhitzen einer gemischten Lösung von Kaliumnitrit und Chlorammonium dargestellt und durch eine alkalische Lösung von Natriumsulfit (anstatt Eisensulfat) geleitet, so wird das Stickoxyd zerstört, und unter diesen Bedingungen erhielt man, nachdem der Versuch über eine Stunde fortgesetzt war, 0,003 mg NH_3, und bei einem anderen Versuche gar nichts. Der Vf. schliesst hieraus Folgendes: Stickoxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Eisensulfat nicht vollständig absorbirt, Wasserstoff wirkt auf Stickoxyd unter Bildung von Ammoniak bei Gegenwart von kaltem Platinschwamm, wenn der Wasserstoff in hinreichendem Ueberschusse vorhanden ist; mit Stickoxydul tritt keine Reaction ein; Stickstoff und Wasserstoff verbinden sich bei Gegenwart von Platinschwamm nicht. (Chem. N. **43.** 244. 27. [19.] Mai. London, Chem. Soc.)

Heinr. Goldschmidt, Ueber die *Einwirkung von molekularem Silber auf die Kohlenstoffchloride.* Aus Kohlenstofftetrachlorid, CCl_4, entsteht hierbei Perchloräthan, C_2Cl_6. Hiernach lässt sich ein Chloratom leichter durch Silber entziehen als die übrigen. Aus Perchloräthan, C_2Cl_6, entsteht durch molekulares Silber Perchloräthylen, C_2Cl_4, und letzteres wird bei 300° in geschmolzenem Rohre fast gar nicht angegriffen, wohl aber zersetzt, wenn seine Dämpfe über erhitztes Silber geleitet werden. Diese Versuche scheinen darauf hinzuweisen, dass die einzelnen Chloratome in den beiden erstgenannten Verbindungen nicht mit der gleichen Affinität an den Kohlenstoff gebunden sind. (Ber. Chem. Ges. **14.** 927—30. 25. April. [31. März.] Prag; Monatsh. **2.** 253—59.)

A. Michaelis und **P. Becker,** Versuche zur *Darstellung von Boroxytrichlorid.* Nach Councler soll bei der Darstellung von Chlorbor zuweilen ein Oxychlorid, $BOCl_3$, entstehen. Die Vff. haben die Darstellung derselben vergebens versucht. (Ber. Chem. Ges. **14.** 914—15. 25. [2.] April. Aachen.)

F. Jones und **B. L. Taylor,** Ueber *Borwasserstoff.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 213 bis 220; C.-Bl. 1881. 292.)

A. Ditte, *Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Metallchloride.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 551—66. April; C.-Bl. 1881. 36 u. 294.)

P. G. Silber, Ueber die durch *Einwirkung von Soda auf Kaolin entstehenden Natriumaluminium-Silicatverbindungen.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 941—46. 25. April. [März.] Marienberg.)

Max Gröger, Ueber *Sulfochromite.* (Monatsh. f. Chem. **2.** 266—76; C.-Bl. 1881. 298.)

R. Sidney Marsden, Neue Theorie über die *Umwandlung des Stabeisens in Stahl* eim Cementationsprocesse. (Journ. Chem. Soc. **39.** 149—53; C.-Bl. 1881. 178.)

Sp. U. Pickering, *Untersuchung über die Manganoxyde.* (Fort. von S. 37.) (Chem. . **42.** 189—90. 29. April.)

Theodor Willm, Ueber das *Verhalten des Palladiums, Rhodiums und Platins zu euchtgas.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 874—79. 25. April. [März.] Petersburg.)

A. Ditte, *Einwirkung von Chlor und Chlorwasserstoff auf Chlorblei.* (Ann. Chim. 'hys. [5.] **22.** 566—74. April; C.-Bl. 1880. 789.)

R. Cowper, Ueber die Einwirkung von *Alkohol auf Quecksilbernitrat.* (Journ. Chem. oc. **39.** 242—47; C.-Bl. 1881. 323.)

4. Organische Chemie.

Jul. Domac, Ueber das *Hexyl aus Mannit.* Vf. modificirt zunächst die Darstellungsıethode des β-Hexyljodürs aus Mannit und weist nach, dass sich das aus diesem Jodür ewonnene Hexylen mit Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu Monochlorhexan erbindet. Von den verschiedenen Oxydationsmitteln, wie freie Chromsäure, Kaliumdihromat und Schwefelsäure, übermangansaures Kali in saurer und alkalischer Lösung, nd Salpetersäure greift übermangansaures Kalium unter allen Umständen das Hexylen chon bei gewöhnlicher Temperatur an, während alle übrigen genannten oxydirenden gentien erst bei höheren Temperaturgraden einwirken; alle liefern aber als Producte rer Einwirkung normale Buttersäure und Essigsäure neben Kohlensäure. Salpetersäure efert ausserdem noch Bernsteinsäure.

Durch Addition von unterchloriger Säure entsteht ein Chlorhydrin des Hexylens, velches bei der Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi einen secundären Hexyllkohol liefert, welcher infolge der Uebereinstimmung seines Siedepunktes und seiner)xydationsprobe mit dem aus dem β-Hexyljodür dargestellten secundären Hexylalkohol RLENMEYER's und WANKLYN's sich als identisch erweist. Schliesslich wird in dieser Areit noch darauf hingewiesen, dass das Hexyljodür aus Mannit bei der V. MEYER'schen leaction das für die secundären Jodide charakteristische Verhalten zeigt, und aus allen iesen Thatsachen der Schluss gezogen, dass das Hexylen aus Mannit keine Seitenketten nthält, sondern normal constituirt ist und dass sich die doppelte Bindung an der zweiten telle in der Kette befindet. (Wien. Anz. 1881. 105—6. [5.*] Mai. Wien, LIEBEN's Lab.)

L. Häitinger, Ueber *Nitroolefine.* (Monatsh. f. Chem. **2.** 286—95; C.-Bl. 1881. 308.)

C. Schorlemmer, Ueber die Einwirkung von *Salzsäure auf Glykol.* (Journ. Chem. oc. **39.** 143—44; C.-Bl. 1881. 277.)

Carl Hell, Ueber eine *neue Bromirungsmethode organischer Säuren.* (Ber. Chem. Jes. **14.** 891—93. 25. [4.] April. Stuttgart.)

Melikoff, *β-Jodmilchsäure.* Entsteht durch Addition von Jod zur Glycidsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 937—39. 25. [11.] April.)

L. Lichtenstein, Ueber die *Producte der trocknen Destillation von schleimsaurem Anilin und p-Toluidin.* KÖTTNITZ erhielt aus dem ersteren Phenylpyrrol und daneben ine Verbindung, für welche er die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ vermuthet. Vf. hat diese isolirt ınd die Formel bestätigt. Aus schleimsaurem p-Toluidin entsteht analog $C_{18}H_{18}N_2$, und laneben das dem Phenylpyrrol entsprechende *Benzylpyrrol,* $C_{11}H_{11}N$. Von letzterem vurde ein Acetylderivat, $C_4(CH_3CO)_4NC_7H_7$, erhalten: Tetraäthylbenzylpyrrol. Auch von ler Verbindung $C_{18}H_{18}N_2$ wurden Substitutionsproducte erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 33—37. 25. [10.] April. Leipzig, KNOP's Labor.)

E. Mulder und **H. G. L. van der Meulen,** Ueber die *Einwirkung von Zinkäthyl uf Weinsäureäthyl.* Die zwei Wasserstoffatome der beiden Hydroxlygruppen des letzeren werden hierbei durch Zink ersetzt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 918 und 919. 25. [4.] April. Utrecht.)

L. T. Thorne, Ueber die *Producte der Einwirkung von Alkalien auf β-Aethylacetuccinäthyläther.* Durch Einwirkung von starker Kalilauge wurde eine Aethylsuccinsäure rhalten, welche identisch mit der aus α-Aethylacetsuccinäther ist. Wendet man aber ine schwache (5 p. c.) Kalilösung an, so entsteht α-Aethyl-β-Acetpropionsäure, welche eim Erhitzen Wasser abgiebt unter Bildung einer neuen Substanz, $C_7H_{10}O_2$. Diese bildet in farbloses Oel von neutraler Reaction und angenehmem Geruche, Siedep. 219°, Dampflichte 5,014. (Chem. N. **43.** 218. 13. [5.] Mai. London, Chem. Soc.)

T. Purdie, Ueber die *Einwirkung von Natriumalkylaten auf Fumarsäureäther.* WISLICENUS hat vor längerer Zeit die Einwirkung der Alkalimetalle auf Fumarsäureäther ıntersucht. Natrium war bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, Kalium aber virkte heftig, doch war die Reaction so verwickelt, dass wenig Aussicht auf eine genau

Erforschung derselben war. Neuerlich wurde durch Einwirkung von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung und darauf folgenden Zusatz von Methyljodid eine zweibasische Säure von der Formel $C_6H_{10}O_5$ erhalten. Vf. hat diese Untersuchung unternommen, um die Constitution und die Bildungsweise dieser Säure zu bestimmen. Die Fumarsäure war in gewöhnlicher Weise aus Aepfelsäure dargestellt worden. Ihren Aethyläther gewann man auf dreierlei Weise: 1. durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von Alkohol und Säure; 2. durch Erhitzen der Säure mit Schwefelsäure und Alkohol; 3. durch Einwirkung von fumarsaurem Silber auf Aethyljodid. Die erste Methode ist mit gewissen Uebelständen verknüpft; die Einwirkung von Natriumäthylat und Methyljodid auf Fumarsäureäther wurde in der wohlbekannten Weise ausgeführt, wie sie zu Würzburg für die Darstellung der disubstituirten Acetessigäther gebräuchlich ist. Zuerst wendete man 2 Moleküle Methyljodid auf 2 Atome Natrium und 1 Mol. Fumarsäureäther an, später die halbe Menge von Natrium und Methyljodid, und erhielt dadurch eine bessere Ausbeute. Das Gemenge wurde 20 Minuten lang erhitzt und mit Wasser versetzt, hierdurch erhielt man ein Oel, welches bei 225° siedete und aus der Säure $C_6H_{10}O_5$ bestand. Es ward in das Bleisalz übergeführt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die reine Säure krystallisirte im Vacuum, schmolz bei 86° u. als man Aethyljodid statt Methyljodid anwandte, wurde dieselbe Säure erhalten. Endlich wurde die Einwirkung von Natriumäthylat allein auf Fumarsäureäthyläther studirt, wodurch man ebenfalls dieselbe Säure erhielt. Weitere Untersuchungen bestätigten die Ansicht, dass dieser Körper ein saurer Aepfelsäureäthyläther, $CH(OC_2H_5)COOH-CH_2COOH$, war, isomer mit dem Monoäthylmalat von Desmondesir. Dieser Autor hat die Eigenschaften, sowie das Calcium-, Barium- und Silbersalz desselben studirt. Die Einwirkung von Natriumisobutylat auf Fumarsäureisobutyläther, in ähnlicher Weise ausgeführt, lieferte den sauren Aepfelsäureisobutyläther, $CH(OC_4H_9)COOH-CH_2COOH$. Die Salze desselben wurden untersucht. Wenn Natriumäthylat, frei von Alkohol, zu Fumarsäureäthyläther gesetzt wird, so entsteht ein Additionsproduct, aus welchem wahrscheinlich durch Zusatz von Alkyljodid homologe Säuren erhalten werden. (Chem. N. **43**. 218. 13. [5.] Mai. London, Chem. Soc.)

Lieben und **Zeisel**, Bemerkung über *Aldehydcondensationen*. Es wurde die Condensation des Propionaldehydes mit Acetaldehyd zu C_5H_8O, wahrscheinlich Tiglinsäurealdehyd, durchgeführt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 932—33. 25. [10.] April.)

R. T. Plimpton, Ueber active und inactive *Amylamine*, entsprechend den activen und inactiven Gährungsalkoholen. Vf. hat diese Untersuchung in der Absicht unternommen, um zu sehen, ob ähnliche Differenzen, wie bei den activen und inactiven Amylalkoholen, auch bei deren Derivaten entdeckt werden können. Die activen Amylamine wurden durch Erhitzen der mit Salzsäuregas gesättigten Alkohole erhalten. Hierbei entstand eine gewisse Menge inactives Amylchlorid, das Chlorid wurde dann mit dem gleichen Volum alkoholischem Ammoniak erhitzt und das Product mit Kali destillirt. Die so erhaltenen Amylamine wurden durch Fractioniren etc. getrennt. Das Monoamylamin, Sdp. 96—97°, zeigte keine Einwirkung auf das polarisirte Licht. Das Diamylamin siedet bei 185—186°, sein Hydrochlorid ist unlöslich in Aether, das Triamylamin siedet bei 237°, sein Hydrochlorid ist löslich in Aether. In jedem Falle wurde das Platinchlorid und das Goldchlorid dargestellt. Active Amylamine: Ungefähr 3 l des gemischten Alkohols wurden in einem Strome von Salzsäuregas 5 Wochen lang destillirt, bis die Menge auf 760 g reducirt war. Die Drehung betrug in einem 10 cm-Rohre 4°. Das Monoamylamin wurde theils durch Umwandlung in das Cyanat und das Cyanurat des Amyls und Erhitzen mit Kali, theils durch Erhitzen des Bromides auf 100° mit alkoholischem Ammoniak erhalten. Die Rotation betrug in einem 10 cm-Rohre 3°5′ bis 3°30″, Siedep. 96—97°; das Hydrochlorid ist zerfliesslich und seine Lösung dreht schwach nach rechts. Das Diamylamin wurde durch Erhitzen von activem Amylbromid auf 130° mit dem gleichen Gewichte alkoholischem Ammoniak dargestellt, es drehte im 10 cm-Rohre 5°15″ nach rechts. Sein Hydrochlorid ist ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether; es ist optisch activer als der freie Amin. Das Triamylamin erhielt man durch Erhitzen von activem Diamylamin mit Amylbromid, Siedep. 230—237°, Rotation im 10 cm-Rohre 44°15′ nach rechts. Das Gold- und Platindoppelchlorid wurde dargestellt. Die Salze der activen Amylamine differiren von ihren inactiven Isomeren dadurch, dass sie deliquescent und schwer krystallisirbar sind, auch sind sie leichter löslich. Die inactiven Salze andererseits krystallisiren gut. Ihre Siedepunkte und spec. Gewichte differiren ebenfalls etwas. (Chem. N. **43**. 218. 13. [5.] Mai. London, Chem. Soc.)

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, Zur Kenntniss der *Pyridincarbonsäuren*. Der Uebergang der mehrbasischen Carbonsäuren des Pyridins in solche von niedrigerer Basicität kann durch Kochen mit Eisessig bewirkt werden. (Ber. Chem. Ges. **14**. 974. 25. [12.] April.)

E. Delarue, *Ueberführung der Stärke in Zucker mittels Pflanzensäuren*. Die An-

wendung einer Mineralsäure, wie der Schwefelsäure, behufs Ueberführung der Stärke in Zucker, bietet den Uebelstand dar, dass die Zuckerlösung Sulfate zurückhält, und dass infolge davon die zur Reinigung dienende thierische Kohle in kurzer Zeit grosse Mengen Gyps aufnimmt. Um in dieser Beziehung die Fabrication zu verbessern, ersetzt Vf. die Mineralsäure durch eine Pflanzensäure. Der Process findet im geschlossenen Gefässe statt, und die Temperatur muss eine höhere sein, als bei dem gewöhnlichen Verfahren. Die Vortheile dieses Verfahrens, welches sein Urheber sich hat patentiren lassen, bestehen hauptsächlich darin, dass die erhaltenen Syrupe ungefärbt und frei von jedem unangenehmen Geschmacke sind. Dieser letztere wird ihnen in der That gewöhnlich durch secundäre Reactionen der kräftigen Mineralsäure mitgetheilt. Die besten Resultate liefern die Weinsäure und die Oxalsäure. Letztere kann in dem Verhältnisse von 3 Tausendstel vom Gewichte der Stärke angewandt werden. Bei der Temperatur von 140° wird die Umwandlung der Kartoffelstärke in 45 Minuten, nach Einstellung des Druckes, bewirkt. Es sind ungefähr 20 Min. erforderlich, um die Stärke mit Wasser anzurühren und in den Apparat einzubringen, welcher 100 kg trocknen Stärkemehles aufnehmen kann, 15 Min. zur Ausübung des Druckes und 45 Min. für die Umwandlung in Zucker. Der Vorgang erfordert also im Ganzen 80 Minuten. (Mon. des prod. chim.; SCHEIBLER'S Ztschr. für Rüb.-Z.-Ind. **6**. 261. 11. Mai.)

B. Andreasch, *Synthese der methylirten Parabansäuren, der Methylthioparabansäure und des Thiocholestrophans.* (Monatsh. für Chem. **2**. 276—86; C.-Bl. 1881. 326.)

J. M. Thomson, Ueber synthetische Darstellung von *Harnstoff aus Benzol, Ammoniak und Luft bei Gegenwart von erhitztem Platin.* Der Vf. leitete Luft durch eine Mischung von Benzol und Ammoniak, und führte die gemischten Gase über erhitzten Platindraht. Hierbei wurde Harnstoff und Ammoniumcarbonat neben einer harzigen, in Aether löslichen Substanz erhalten. Der Harnstoff wurde gereinigt und durch seine Reaction, sowie durch die Analyse als solcher erkannt. Als man statt des Platindrahtes Platinschwamm oder Platinasbest anwendete, wurde kein Harnstoff gebildet. Ebenso wenig, wenn man statt des Benzoldampfes Aethylengas nahm. Dagegen erhielt man bei Anwendung von Acetylen statt Benzol eine reichliche Ausbeute von Harnstoff. (Chem. N. **43**. 244. 27. [19.] Mai. London, Chem. Soc.)

Ad. Renard, *Elektrolyse des Toluols.* Nachdem eine grössere Menge Toluol in ähnlicher Weise, wie früher das Benzol (**80**. 626) der Elektrolyse unterworfen worden war, versetzte man das Product mit dem 2—3fachen Volum Wasser. Alsbald stieg eine ölige Schicht auf, welche sich von der unteren Flüssigkeit leicht trennen liess. Sie wurde mit Natronlauge gewaschen, getrocknet und der Destillation unterworfen. Man erhielt zuerst eine grössere Menge Toluol, welches sich der Einwirkung entzogen hatte. Darauf stieg das Thermometer schnell bis auf 190°. Diese letztere Fraction gab, mit Natriumdisulfit geschüttelt, ein reichliches krystallinisches Gemenge, welches beim Destilliren mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat Benzoylwasserstoff lieferte. Die wässerige, von dem Toluol getrennte Lösung wurde mit Kreide gesättigt, filtrirt und durch Abdampfen vom Alkohol befreit; hierauf mit Thierkohle entfärbt, mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt, filtrirt, mit Ammoniak gemischt und mit einer neuen Menge Bleiacetat versetzt, wodurch ein reichlicher Niederschlag entstand, welcher auf dem Filter gesammelt und gewaschen, hierauf in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Man filtrirte das ausgeschiedene Schwefelblei ab, dampfte die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne und erhielt einen syrupartigen Rückstand, welcher mit starkem Alkohol aufgenommen wurde, um die Kalksalze, die er enthielt, zu beseitigen. Die alkoholische Flüssigkeit wurde mit Thierkohle entfärbt und im Vacuum eingedampft, wodurch man eine amorphe, feste, zerfliessliche, ziemlich stark braun gefärbte Masse erhielt, die alle Eigenschaften der *Phenose* besass und bei der Analyse Zahlen gab, die gut mit der Formel $C_6H_6(OH)_6$ stimmten. Als man statt reinen Toluols ein Gemenge von Toluol mit etwas Benzol der Elektrolyse unterwarf, so erhiel man ausser Phenose noch eine kleine Menge von Benzoglykol, $C_6H_6(OH)_2$, dessen Bildung schon bei der Elektrolyse des Benzols erwähnt wurde. Mit reinem Toluol dagegen entstand stets nur Phenose. (C. r. **92**. 965—66. [18.*] April.)

E. Nölting und **E. Salis,** Ueber *Nitroderivate der Kresole:* Dinitroparakresol, Dinitroorthokresol, Trinitrometakresol. (Ber. Chem. Ges. **14**. 986—88. 25. April. [25. März.] Mühlhausen im Elsass.)

W. Staedel, Ueber das *Verhalten einiger Phenoläther gegen Salpetersäure.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 898—907. 25. [3.] April. Tübingen.)

Ludwig Roser, Synthese von *Ketonsäuren.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 940—41. 25. [12.] April. Marburg.)

W. Halberstadt, *Verhalten der p-Nitrobenzoësäure gegen Brom.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 907—12. 25. April. [18. März.] Aachen.)

S. Gabriel, *Condensationsproducte aus Phtalsäureanhydrid.* — I. Zur Constitution der Phtalylessigsäure; II. Phtalsäureanhydrid und Phenoxacetsäure; III. Phtalsäureanhydrid gegen p-Kresoxacetsäure; IV. Phtalsäureanhydrid und Malonsäureäthyläther; V. Phtalsäureanhydrid und Acetessigäther. (Ber. Chem. Ges. **14**. 919—27. 25. April.)

W. Staedel und **O. Siepermann,** Ueber eine *neue Synthese sauerstoffhaltiger organischer Basen* durch Einwirkung von Bromacetylbenzol auf Amine (Dimethylanilin und Dimethyltoluidin.) (Ber. Chem. Ges. **14**. 983—85. 25. [13.] April. Darmstadt.)

A. Michaelis und **A. Link,** Ueber die *Constitution der Phosphonium- und Arsoniumverbindungen.* Für die Arsenverbindungen hat sich aus den beobachteten Thatsachen herausgestellt, dass das aus Diphenyläthylarsin und Methyljodid erhaltene Diphenyläthylmethylarsoniumjodid, sowie das aus Diphenylmethylarsin und Aethyljodid erhaltene Diphenylmethyläthylarsoniumjodid völlig übereinstimmen. Beide Salze krystallisiren in gleichen Formen des rhombischen Systemes, sie sind leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether. Die Löslichkeit in Wasser ist:

Temperatur	Diphenyläthylmethylarsoniumjodid	Diphenylmethyläthylarsoniumjodid
15°	1 : 91,3	1 : 90,8
19°	1 : 78,4	1 : 79,4
100°	1 : 1,4	1 : 1,2.

Beide Salze schmelzen bei 170°. Im Kohlensäurestrome erhitzt, zerfallen sie gleichmässig in Diphenylmethylarsin und Aethyljodid. Aber nicht nur die Jodide, sondern auch die von ihnen abgeleiteten Derivate zeigen völlig gleiche Eigenschaften. Die beiderseitigen Platindoppelsalze wurden als gelbrothe Nadeln krystallisirt erhalten. Die Krystalle sind unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die Löslichkeitsbestimmung in Wasser von 15° gab folgende Zahlen:

Diphenyläthylmethylarsoniumplatinchlorid	1 : 3046
Diphenylmethyläthylarsoniumplatinchlorid	1 : 3045.

Im Röhrchen erhitzt, schmelzen beide Salze bei 214° und beginnen dann unter Zersetzung zu sieden. Aehnlich stimmen auch die Pikrate überein. Aus wässeriger Lösung wurden beide als ölige Massen erhalten, die nach einiger Zeit erstarrten. Aus Alkohol krystallisiren sie in gelben Nadeln, die sich leicht in Alkohol lösen, unlöslich in Aether sind, leicht löslich in heissem, schwer löslich in kaltem Wasser. Beide Pikrate schmolzen bei 95°. Die Löslichkeitsbestimmung in Wasser von 18° ergab folgende Zahlen:

Diphenyläthylmethylarsoniumpikrat	1 : 1329
Diphenylmethyläthylarsoniumpikrat	1 : 1325,5.

Es war also bei allen beobachteten Eigenschaften kein wesentlicher Unterschied wahrzunehmen; demnach sind sowohl die beiden fraglichen Jodide, wie auch ihre Platindoppelsalze und Pikrate als völlig identisch anzusehen.

Die Abänderung der Eigenschaften der Arsine und Arsoniumjodide durch Eintritt von Aethyl statt Methyl geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

	Siedep.	Schmelzp.
Diphenylmethylarsin	306°	—
Diphenyläthylarsin	320°	—
Diphenyldimethylarsoniumjodid	—	190°
Diphenyldiäthylarsoniumjodid	—	184°
Monophenyldimethylarsin	200°	—
Monophenyldiäthylarsin	240°	—
Monophenyltrimethylarsoniumjodid	—	244°
Monophenyltriäthylarsoniumjodid	—	112°.

Die für die Phosphorverbindungen gefundenen Thatsachen resumiren sich dahin, dass zwischen dem Diphenyläthylmethylphosphoniumjodid und dem Diphenylmethyläthylphosphoniumjodid keinerlei Unterschiede zu bemerken sind. Beide Salze krystallisiren wasserfrei in Formen des rhombischen Systemes, sie sind beide löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Sie schmelzen bei 181°.

Löslichkeit in Wasser:

Temperatur	Diphenylmethyläthylphosphoniumjodid	Diphenyläthylmethylphosphoniumjodid
22°	1 : 67,9	1 : 67,5
100°	1 : 2	1 : 2,1.

Ein Versuch, die Jodide durch Erhitzen im Kohlensäurestrome zu zerlegen, blieb bei beiden erfolglos. Auch das Diphenylmethyläthylphosphoniumplatinchlorid, sowie das Diphenyläthylmethylphosphoniumplatinchlorid zeigen keinerlei Verschiedenheit. Sie krystallisiren beide in rothgelben Nadeln, die bei 220° schmelzen. In Alkohol sind sie unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Die Löslichkeit in Wasser von 19° ist:

Diphenylmethyläthylphosphoniumplatinchlorid 1 : 4322
Diphenyläthylmethylphosphoniumplatinchlorid 1 : 4333.

Aehnlich stimmen auch die Pikrate überein. Beide scheiden sich aus wässeriger Lösung in ölartigen, späterhin erstarrenden Massen aus. Aus Alkohol krystallisiren sie in gelben Nadeln. Diese Krystalle schmelzen bei 86°. Sie sind leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Die Löslichkeit in Wasser von 18° ist:

Diphenylmethyläthylphosphoniumpikrat 1 : 1021
Diphenyläthylmethylphosphoniumpikrat 1 : 1045.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der Phenylphosphine und Phosphoniumjodide, je nachdem sie Methyl oder Aethyl enthalten, ergiebt:

	Siedep.	Schmelzp.
Diphenylmethylphosphin	284°	—
Diphenyläthylphosphin	293°	—
Diphenyldimethylphosphoniumjodid	—	241°
Diphenyldiäthylphosphoniumjodid	—	204°
Monophenyldimethylphosphin	190°	—
Monophenyldiäthylphosphin	220°	—
Monophenyltrimethylphosphoniumjodid	—	205°
Monophenyldimethyläthylphosphoniumjodid	—	137°
Monophenyldiäthylmethylphosphoniumjodid	—	95°
Monophenyltriäthylphosphoniumjodid	—	115°.

Sowohl in der Phosphor- als in der Arsenreihe hat also die Untersuchung ergeben, dass bei derselben Anzahl derselben organischen Radicale die Eigenschaften der Phosphonium-, resp. Arsoniumverbindungen von der relativen Stellung dieser Radicale unabhängig sind. Danach ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Elemente der Stickstoffgruppe in diesen Verbindungen fünfwerthig sind. (Lieb. Ann. **207.** 193—219. Mitte April.)

A. Michaelis und **C. Schulte,** Ueber *Arsenobenzol*, $C_6H_5As = AsC_6H_5$. Entsteht durch die Einwirkung der meisten Reductionsmittel auf eine alkoholische Lösung von Phenylarsenoxyd. (Ber. Chem. Ges. **14.** 912—14. 25. [2.] April. Aachen.)

F. Hatton und **W. R. Hodgkinson,** Ueber die *Reduction von Zimmtalkohol*. Wenn Zimmtalkohol mit Natrium und einer grossen Menge Wasser behandelt wird, so besteht das Hauptproduct der Einwirkung aus β-Phenylpropylalkohol. Wendet man aber ein Natriumamalgam mit etwa 15 p. c. Natrium und nur wenig Wasser an, so geht die Reaction weiter. In dieser Weise wurde Zimmtalkohol und Storax, dessen Siedep. 248 bis 252° ist, 3—4 Tage lang behandelt, das Product hierauf mit Wasser versetzt und mit Dampf destillirt. Es ging eine reichliche Menge eines öligen Körpers über, der nach der Rectification bei 140—147° siedete und sich sowohl durch seinen Geruch, als auch durch die Zusammensetzung als Styrol erwies. Der wässerige Antheil des Destillates war neutral, entfärbte aber eine Lösung von Kaliumpermanganat. Er wurde hiermit so lange behandelt, bis eine dauernde Rosafärbung eintrat. Nach dem Abdampfen erhielt man ein Kalisalz, welches in das Bleisalz umgewandelt wurde, aus dem man die Säure mittels Schwefelkohlenstoff abschied. Sie erwies sich als Ameisensäure. Hiernach verläuft die Reduction des Zimmtalkohols nach der Gleichung

$$C_6H_5-CH-CH_2OH + H_2 = C_6H_5-CH-CH_2 + CH_3OH.$$

Wenn der Alkohol nahezu wasserfrei ist, so scheint weder α- noch β-Phenylpropylen zu entstehen. (Chem. N. **43.** 193—94. 29. April. London, Chem. Soc.)

F. Hatton, Einwirkung von *Natrium auf Zimmtsäureäther.* Die Versuche bilden die Fortsetzung einer früheren Arbeit von HODGKINSON. Der Vf. giebt für die Einwirkung folgende Gleichung:

$$6\,C_6H_5.CH = CH,COOC_2H_5 + Na_2 = 2\begin{cases}CH_3\\COONa\end{cases} + 2\begin{cases}C_6H_5CHCH\\COONa\end{cases} + 2\,(C_{20}H_{20}O_2) + H_2.$$

Die Substanz $C_{20}H_{20}O_2$ zersetzt sich bei der Destillation theilweise. Die Einwirkung von β-Phenylpropionsäureäther ist ähnlich. (Chem. N. **43.** 245. 27. [19.] Mai. London, Chem. Soc.)

E. H. Rennie und **W. R. Hodgkinson,** Ueber einige *Carbazolverbindungen.* Die Vff. haben die Einwirkung von Kaliumcarbazol (erhalten durch Eintragen von Kalium in geschmolzenes Carbazol) auf Chlorkohlensäureäther studirt. Sie erhielten weisse Krystalle von der Formel $(C_6H_4)_2NCOOC_2H_5$, welche man als ein neues Urethan ansehen kann. (Chem. N. **43.** 218. 13. [5.] Mai. London, Chem. Soc.)

O. R. Jackson, Ueber das *Methylketol.* Der Vf. hat auf BAEYER's Veranlassung die Untersuchung des Methylketols (**80.** 150) weiter fortgesetzt, wobei sich als wesentliches Resultat herausgestellt hat, dass das Methylketol eine secundäre Base und wahrscheinlich ein Homologes des Indols ist. Folgende Derivate werden beschrieben: Acetyl-, Hydromethyl-, Acetylhydromethyl-, Nitrosohydromethylketol. Ferner wurde gefunden, dass bei der Oxydation des Methylketols durch Kaliumpermanganat Acetylorthoamidobenzoësäure entsteht. (Ber. Chem. Ges. **14.** 879—88. 25. [4.] April. München.)

J. Kachler und **F. V. Spitzer,** Untersuchungen über die *Borneolkohlensäure und Campherkohlensäure.* (Monatsh. f. Chem. **2.** 233—53; C.-Bl. 1881. 359.)

V. L. v. Zepharovich, Krystallographisch-optische Untersuchungen über *Campherderivate.* Dieselben behandeln folgende, von J. KACHLER im Laboratorium der Wiener Universität dargestellte Verbindungen:

Monobromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$	Das Derivat $C_9H_{12}O_6$
Dibromcampher, $C_{10}H_{14}Br_2O$	Mononitroheptylsäure, $C_6H_{11}(NO_2)O_2$
Camphocarbonsäure, $C_{22}H_{32}O_6$	Dinitroheptylsäure, $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2$.
Camphocarbonsäurechlorid, $C_{22}H_{28}Cl_8$	

(Wiener Anz. 1881. 127. [19.*] Mai. Prag.)

F. R. Japp und **N. H. J. Miller,** Ueber die *Einwirkung von Benzoësäure auf Naphtochinon.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 220—25; C.-Bl. 1881. 363.)

Ad. Claus und **A. Hertel,** Einige *Derivate des Anthrachinons.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 977—82. 25. [9.] April. Freiburg i. B.)

Ferd. Tiemann und **W. Will,** Ueber das *Hesperidin,* ein Glykosid der Aurantiaceen, und seine Spaltungsproducte. — 1. Darstellung und Eigenschaften, $C_{22}H_{26}O_{12}$; Hesperetin, $C_{16}H_{14}O_6$; 2. Spaltungsproducte des Hesperetins (Phloroglucin), $C_6H_6O_3 + 2aq$; Hesperetinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$ (und deren Salze), Einwirkung von Kaliumhydrat und von verdünnter Salzsäure auf Hesperetinsäure. Methylhesperetinsaurer Methyläther, $C_{12}H_{14}O_4$; Methylhesperetinsäure, $C_{11}H_{12}O_4$, Bildung von Veratrumsäure (Dimethylprotocatechusäure) aus der Methylhesperetinsäure, Acethesperetinsäure, $C_6H_3(C_3H_3O_2)^1(OC_2H_3O)^3(OCH_3)^4$. Darstellung von Isovanillinsäure aus Acethesperetinsäure. Constitution der Hesperetinsäure, Identität derselben mit Isoferulasäure; Hydroisoferulasäure (Hydrohesperetinsäure) aus Hesperetinsäure, $C_6H_3(CH_2—CH_2—COOH)^1(OH)^3(OCH_3)^4$; Dimethylhydrokaffeesäure aus Methylhesperetinsäure, $C_6H_3(CH_2—CH_2—COOH)^1(OCH_3)^3(OCH_3)^4$; Hesperetinsäure-Methyläther, $C_6H_3(CH = CH—COOCH_3)^1(OH)^3(OCH_3)^4$; Hesperetol, $C_6H_3(CH = CH_2)^1(OH)^3(OCH_3)^4$; Isovanillin, $C_6H_3(COH)^1(OH)^3(OCH_3)^4$; Constitution des Hesperetins, Constitution des Hesperidins. (Ber. Chem. Ges. **14.** 946—74. 25. April. [14. März.] Berlin.)

C. R. A. Wright und **C. H. Rennie,** Ueber die *süss schmeckende Substanz in den Blättern von Smilax glykophylla.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 237—40; C.-Bl. 1881. 365.)

A. Spiegel, Ueber die *Vulpinsäure.* Der Vf. theilt, veranlasst durch die Abhandlung von RÜGHEIMER (S. 367), Folgendes mit. Eines der in seiner ersten Mittheilung über die Vulpinsäure (**80.** 707) erwähnten Reductionsproducte der letzteren besitzt die Formel $C_{17}H_{16}O_3$ und zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Toluol und Phenylbernsteinsäure, $C_{17}H_{16}O_3 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_7H_8$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 873—74. 25. April. [4. März.] München.)

J. Stenhouse und **Charles E. Groves,** Ueber *Usninsäure und einige ihrer Zersetzungsproducte.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 234—37; C.-Bl. 1881. 366.)

Zd. H. Skraup, Ueber *Cinchonidin* und *Homocinchonidin.* Vf. weist in dieser Arbeit

nach, dass das Sulfat des von Hesse neuerdings als Cinchonidin beschriebenen Alkaloïdes ein Gemenge von wenig Chininsulfat mit dem Sulfat des Hesse'schen Homocinchonidins sei, welch' letzteres nach allen bisherigen Untersuchungen, darunter die von Hesse selber, identisch mit dem Alkaloïd ist, das seit jeher unter dem Namen Cinchonidin verstanden wurde. (Wiener Anz. 1881. 123. [12.*] Mai.)

Albert Ladenburg, Die natürlich vorkommenden *mydriatisch wirkenden Alkaloïde.* Ausführlicher Bericht über Atropin, Hyoscyamin, Duboisin und Hyoscin. Die Resultate, über welche in der Kürze schon früher (**80**. 449 und 708) berichtet wurde, ergaben, dass in den Solaneen folgende Mydriatica vorkommen:

1. *Atropin*, $C_{17}H_{23}NO_3$. — Findet sich in Atropa Belladonna und in Datura Stramonium und spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

2. *Hyoscyamin*, $C_{17}H_{23}NO_3$. — Findet sich in Atropa Belladonna, in Datura Stramonium, Hyoscyamus niger und Duboisia myoporoides, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$.

3. *Hyoscin*, $C_{17}H_{23}NO_3$. — Findet sich in Hyoscyamus niger, spaltet in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Pseudotropin, $C_8H_{15}NO$.

Die in der Natur vorkommenden Mydriatica sind also untereinander isomer. (Lieb. Ann. **206**. 274—307. 9. Febr. [9. Nov. 1880.] Kiel.)

W. La Coste, Ueber *Bromderivate des Chinolins.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 915—18. 25. [4.] April. Aachen.)

O. R. Jackson, Ueber *Tetrahydromethylchinolin.* Dasselbe wird, wie bereits früher erwähnt, durch Nitrirung und Amidirung des Methylphenyläthylketons erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14**. 889—91. 25. [4.] April. München.)

H. Morin, Ueber das *Oel von Licari kanali.* Unter dem Namen *Linaloëöl*, welches mexikanischen Ursprunges ist und vom Citronenholze kommt, führt man neuerlich aus Französisch-Guyana ein ätherisches Oel ein, mit welchem das Licari kanali oder das Rosenholz imprägnirt ist. Es ist klar, wenig gefärbt, leichter als Wasser, besitzt einen angenehmen aromatischen, an Rosen und Citronen erinnernden Geruch, brennt mit russender Flamme, enthält eine kleine Menge Wasser in Lösung und wird bei —20° nicht fest, sondern infolge einer Ausscheidung feiner Eiskrystalle nur trübe. Um es in reinem Zustande zu erhalten, muss man es längere Zeit mit Chlorcalcium in Berührung lassen und dann über dem geschmolzenen Salze destilliren. Es geht hierbei fast seiner ganzen Menge nach über; nach nochmaliger Rectification erhält man ein farbloses, constant bei 198° siedendes (755 mm) Oel vom spec. Gewichte 0,868 bei 15°. Sein Rotationsvermögen mit dem Laurent'schen Polariskop für Natronlicht bestimmt, wurde bei einer Temperatur von +15° gleich —19° nach links gefunden.

Das Licariöl ist in Alkohol, Aether, Glycerin löslich und wird durch Kalilauge nicht verändert. Von überschüssigem Brom wird es unter Entwickelung von Bromwasserstoff lebhaft angegriffen. Jod verhält sich ähnlich. Die Einwirkung von Salpetersäure in der Wärme ist energisch; es bilden sich dabei complexe Producte unter Entwickelung rother Dämpfe. Chlorwasserstoff wird unter gewissen Bedingungen absorbirt und giebt damit eine Flüssigkeit, welche dichter als Wasser ist, campherartig riecht und durch Wärme zersetzt wird; Vf. ist mit der Untersuchung dieses Productes beschäftigt. In Berührung mit conc. Schwefelsäure erhitzt sich das Oel sehr stark und nimmt eine braune Farbe an; wird das Product durch wiederholtes Waschen mit Wasser von jeder Spur Säure befreit, so verdickt es sich beim Erwärmen. Nach der Elementaranalyse ist das Licariöl dem Borneocampher gleich zusammengesetzt, entsprechend der Formel $C_{20}H_{18}O_2$. Mit geschmolzenem Chlorzink spaltet es sich in Wasser und einen Kohlenwasserstoff von zäher Beschaffenheit, dessen Geruch an Terpentinöl erinnert. Die Zersetzung tritt unter beträchtlicher Temperaturerhöhung ein. Dieser Kohlenwasserstoff ist optisch inactiv und entspricht daher der Formel $C_{20}H_{16}$. Das Licari-kanali-Oel scheint demnach wie das Cajeputöl ein Isomeres des Borneocamphers zu sein, und wie dieser durch Wasserentziehung einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{16}$ liefern zu können. (C. r. **92**. 998 bis 1000. [25.*] April.)

E. W. Prevost, Ueber die *Einwirkung von Huminsäure auf atmosphärischen Stickstoff.* Der Vf. hat folgende Versuche von E. Simon (Landw. Vers.-Stat. **18**. 452) wiederholt: 1. Huminsäure und Wasser wurden mit Stickstoff in eine Röhre eingeschlossen; 2. Stickstoff wurde 12 Stunden lang durch einen Kaliapparat geleitet, welcher Wasser und Huminsäure enthielt; 3. Huminsäure und Wasser wurden in einer gewöhnlichen Flasche, welche mit einem Kautschukstöpsel verschlossen war, stehen gelassen. In allen diesen Fällen konnte Simon merkliche Mengen von Ammoniak nachweisen. Dem Vf. ist dies mit Ausnahme eines einzigen Falles nicht gelungen: als er nämlich 3 g Huminsäure mit 20 ccm Wasser und 76 ccm Luft, welche in einer Röhre eingeschlossen waren, 18 Monate dem Lichte ausgesetzt hatte; nach Ablauf dieser Zeit konnte so viel Ammoniak in dem

Wasser nachgewiesen werden, als 0,19 ccm Stickstoff entsprach. (Chem. N. **43.** 217. 13. [5.] Mai. London, Chem. Soc.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

R. Romanis, Ueber die *heisse Quelle von Natmoo bei Maulmain in Birmah.* Das Becken der Quelle ist 12′ im Durchmesser und 4′ tief. Seine Wände sind mit einem weissen Absatze von Kalkcarbonat bekleidet, ein Gas, wahrscheinlich Kohlensäure, entweicht aus dem Wasser, dessen Temperatur 55° C. beträgt. Die Analyse ergab in 1 l folgende Mengen von Substanz: 10,446 Chlornatrium, 0,344 Chlorkalium, 2,218 Chlorcalcium, 0,855 Chlormagnesium, 0,109 Schwefelsäure, 0,002 Eisenoxyd, 0,175 Calciumcarbonat, im Ganzen 14,169 g. (Chem. N. **43.** 191. 29. April.)

W. Jago, Ueber die *organische Substanz im Seewasser.* In dem Berichte der Commission zur Untersuchung der Wässer in England ist angegeben, dass die Menge der organischen Substanz im Seewasser bei verschiedenen Proben zwischen so weiten Grenzen schwankt, dass man annehmen kann, diese Substanz bestehe aus lebenden und so kleinen Organismen, dass sie leicht durch das Filter gehen. Auf Veranlassung von Frankland hat der Vf. den Gegenstand untersucht und gefunden, dass die organische Substanz des Seewassers der Einwirkung oxydirender Agentien besser widersteht, als die in gewöhnlichem Wasser, und dass sie wahrscheinlich zum Theil aus organisirten lebenden Wesen besteht. (Chem. N. **43.** 175. 14. [7.] April. London, Chem. Soc.)

Daubrée, Ueber einen bei Louans (Indre et Loire) den 25. Jan. 1845 gefallenen *Meteoriten.* Im Jahre 1845 Nachmittags 3 Uhr vernahmen mehrere Personen, welche sich in der Nähe des Dorfes Pressoir in der Gemeinde Louans befanden, bei ruhigem Wetter und klarem Himmel ein sehr starkes Geräusch, welches von einem Zischen begleitet war und mit dem Sturze einer Masse auf den Erdboden endigte. Am anderen Morgen fand ein Bewohner des Ortes in der bezeichneten Gegend ein Loch von 0,40—0,50 m Tiefe im Erdboden, welches während der Nacht sich mit Regen angefüllt hatte, und grub eine schwarze, sehr harte Masse heraus, welche ungefähr 3 kg wog. Das grösste Probestück dieses Meteors im Gewichte von 1,133 kg ist in den Besitz des Vf's. gekommen, es zeigt eine polyëdrische Form und misst nach den drei Dimensionen annähernd 0,11, 0,08 und 0,07 m. (C. r. **92.** 984—95. [25.*] April.)

Aristides Brezina, Ueber die *Meteoreisen von Bolson de Maximi.* Der in Eisenmeteoriten bisher nur derb gefundene Troilit zeigte sich hier frei auskrystallisirt in einem 12 mm hohen und ebenso breiten Krystalle der hexagonalen Form (0001) (2021) bezogen auf das Axenverhältniss $a:a:a:c = 1:1:1:0{,}870$; dieselbe konnte durch Messung des Polkantenwinkels der Pyramide bestimmt werden, welcher — allerdings wegen vielfacher Facettirung der Flächen nur in Näherung — zu $51\frac{1}{2}°$ gefunden wurde, während G. Rose am Schwefeleisen aus dem Meteorsteine von Juvinas denselben an zwei Krystallen zu 52° 35′ und 53° 11′ beobachtete; in den erwähnten Troilitkrystall waren parallel seiner Basis vier Platten von Daubréelit, von 0,2 mm bis 6,0 mm Dicke eingewachsen, welche vom Rande bis etwa in die Mitte des Krystalles hineinreichten. Unter den übrigen, fest in das Eisen eingewachsenen Troiliten, welche meist Bruchstückform besitzen, zeigten dreiundzwanzig die Erscheinung von eingeschlossenen, in jedem Troilite untereinander parallelen Daubréelitlamellen.

Die Reichenbach'schen Lamellen, welche an diesem Eisen ungewöhnlich schön, bis zu einer Länge von über 10 cm entwickelt sind, zeigen bei der Aetzung Höfe von 1 bis 1,5 mm Breite, innerhalb welcher anstatt der feinen Aetzlinien der Braunauer Gruppe eine eigenthümliche körnige Textur des Eisens auftritt, wie sie das Balkeneisen mancher Meteorite mit Widmannstädten'schen Figuren, z. B. Ruff's Mountain oder Hacienda di Manivallee (Toluca) u. a. zeigen.

Wo zahlreiche kleine Troiliteinschlüsse nahe beisammenstehen, umgeben sie sich bei der Aetzung mit einem gemeinsamen, etwa 1 cm weit reichenden Hofe, innerhalb dessen die feineren unter den gewöhnlichen Aetzlinien ausbleiben; diese Erscheinung dürfte jedoch mit den Höfen um die Reichenbach'schen Lamellen nichts gemein haben, sondern einem Schutze der Umgebung infolge der lebhaften Action an den leicht angreifbaren Troiliten zuzuschreiben sein.

Endlich zeigen sich an einer Platte zwei Eisencylinder von 6 mm Basisdurchmesser, welche fest im anderen Eisen stecken, von demselben jedoch durch eine scharf absetzende Mantelfläche geschieden sind, die schon vor der Aetzung deutlich sichtbar ist; diese Cylinder sind noch leichter löslich, als das übrige Eisen und gleichen in der fein flimmerigen, verworren krystallinischen Structur, welche sie nach der Aetzung zeigen, völlig einem kleinen, im mineralogischen Hofcabinete befindlichen Stückchen von der im Jahre 1850 bis 1854 aufgefundenen Cohahuilamasse in der Smithsonian-Institution in Washington; auch

hat, nach der Mittheilung von J. L. SMITH, Dr. BERLANDIER in der Hacienda di Venagas bei Cohahuila einen Meteoreisencylinder von 1 Yard (91,4 cm) Länge und 10 Zoll (25,4 cm) Basisdurchmesser gesehen, der möglicherweise ein solcher aus einer grossen Eisenmasse herausgefallener Cylinder sein könnte. (Wien. Anz. 1881. 103—104. [5.*] Mai.)

Lawrence Smith, Ueber den *Meteoriten von Cohahuila* (Mexiko). Dieses Meteoreisen, welches vom Vf. als der Meteorit von BUTCHER (1871) bezeichnet wurde, ist näher von ihm untersucht worden. Er fand darin einen Kern von Chromeisenstein, dessen Analyse 62,61 Chromoxyd und 33,82 Eisenoxydul ergab, was der Formel Cr_2O_3, FeO entspricht. (C. r. **92.** 991—92. [25*.] April.)

7. Analytische Chemie.

P. Degener, Ueber einen *neuen Indicator*. Wenn man ein Molekül Phenol, ein Molekül concentrirter Schwefelsäure und ein Molekül Essigsäureanhydrid im Kolben am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt, so erhält man eine harzige Substanz, die nach mehrmaligem Behandeln mit Wasser zur Entfernung von unverändert gebliebener Schwefelsäure, Phenol, Essigsäureanhydrid und schwefliger Säure ein Gemisch von zwei Körpern zurücklässt, von denen der eine in kochendem Wasser leichter, der andere darin schwerer löslich ist. Letzterer ist von intensiv grüner Farbe und mit derselben in Alkohol löslich. Von Aether werden sie beide kaum gelöst. Der in kochendem Wasser leichter lösliche Antheil scheidet sich beim Erkalten im Zustande besonderer Reinheit aus der Lösung wieder ab. Beide Körper besitzen sehr bemerkenswerthe chromatische Eigenschaften. Zunächst sind sie empfindliche * Indicatoren im gewöhnlichen Sinne für acidimetrische und alkalimetrische Reactionen, dann aber gestatten sie, und zwar besonders der braune, in Wasser löslichere Theil, in Gemischen von kaustischen Alkalien und Erdalkalien mit den entsprechenden kohlensauren Salzen jene neben den letzteren mit Normalsäure titrimetrisch zu bestimmen. Besonders scharf sind die Farbenübergänge in Gemischen von Aetzbaryt, Aetzkalk und Aetzstrontian mit ihren Carbonaten, man thut daher gut, wenn kohlens. Alkali zugegen ist, dasselbe vorher mit Chlorbarium oder Chlorcalcium in kohlensaures Erdalkali zu verwandeln. Während sich der betreffende braune (wie der etwas weniger empfindliche grüne) Körper, dem Vf. vorläufig den Namen *Phenacetolin* giebt, in Aetzalkalien mit blassgelber Farbe löst, geht er mit kohlensauren Alkalien, besonders Erdalkalien, eine sattrothe Verbindung ein. Er ist offenbar eine Säure, welche noch die Hydroxylgruppe des Phenols enthält, daneben aber eine Carboxlgruppe. Daraus ergiebt sich, dass der Körper mit Aetzalkalien zweibasische, mit kohlensauren Alkalien nur einbasische Salze bilden kann. Phenol vermag Kohlensäure nicht auszutreiben. Vf. knüpft hieran noch nähere Mittheilungen über das Verhalten dieser Körper und die Anwendung derselben bei der Analyse. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. 1881. 357—62. Mai.)

Peter Hart, Ein kleiner *Schwefelwasserstoffapparat* für quantitative Analyse. Derselbe besteht aus zwei Probirröhren, einer weiteren und einer engeren; letztere ist zugleich etwas kürzer und lässt sich eben ohne Reibung in die grössere hineinschieben. Die beiden Ränder sind gerade abgeschmolzen. In den Boden der engeren Röhre ist mittels des Löthrohres ein Loch hinein geblasen. Sie wird in die weite Röhre hineingesteckt und über den Rand der letzteren ein Stück Kautschukschlauch geschoben, welcher beide Röhren mit einander verbindet. Endlich ist die engere Röhre mit einem durchbohrten Stöpsel, welcher ein Gasableitungsrohr enthält, verschlossen. Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, füllt man die längere Röhre etwa zu $^1/_3$ mit vierfach verdünnter Schwefelsäure, bringt in die innere ein Stück Schwefeleisen und verschliesst. Hierauf schiebt man letztere so weit hinein, dass die Schwefelsäure zu dem Schwefeleisen tritt, worauf die Gasentwickelung beginnt. Um dieselbe zu beendigen, braucht man nur das innere Rohr wieder aus der Säure herauszuziehen. (Chem. N. **43.** 191. 29. April.)

W. Williams, Ueber die *gleichzeitige Bestimmung von organischem Kohlenstoffe und Stickstoffe neben salpetriger Säure in Wasseranalysen.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 144—49; C.-Bl. 1881. 215.)

E. J. Chapman, Ueber *Löthrohruntersuchungen mineralischer Substanzen.* Die bei der Untersuchung von Mineralien bisher üblichen Löthrohranalysen geben wohl eine genaue Kenntniss von den besonderen Reactionen der einzelnen Verbindungen und Elemente, sie besitzen aber den grossen Fehler, dass man dabei nicht die Bestimmung der

---

* Ein Tropfen einer sehr verdünnten wässerig alkoholischen Lösung eines der beiden Körper ertheilt destillirtem Wasser eine äusserst schwach gelbliche Färbung, jedem anderen Wasser aber infolge des steten Gehaltes an kohlensaurem Kalk und Spuren Ammoniak eine blasse, aber deutlich röthliche Farbe.

elektronegativen und elektropositiven Körper eines Minerales von einander trennt, sondern systemlos eine Menge Versuche anstellt, durch welche dieselben Stoffe der Untersuchungs-Substanz wiederholt nachgewiesen werden, während man andere gleichfalls vorhandene Stoffe leicht dabei übersieht.

Der von dem Vf. befolgte Gang der Löthrohr-Analyse, nach welchem zunächst die elektronegativen Bestandtheile eines Minerales bestimmt werden und erst danach die vorhandenen Basen, resp. Base, vermeidet jene Uebelstände und führt rascher und sicherer zum Resultate.

Vf. giebt eine systematische Uebersicht seines Ganges in Form einer Tabelle, auf welche hiermit verwiesen sein mag. (Berg- und Hüttenm. Ztg. **40.** 209—11. 10. Juni. Wird fortgesetzt.)

O. V. Pisani, *Volumetrische Bestimmung der gebundenen und freien schwefligen Säure neben Schwefelsäure.* Diese Methode gründet sich auf die folgenden zwei Gleichungen:

$$\text{I. } MSO_3 + J_2 + H_2O = MSO_4 + 2HJ.$$
$$\text{II. } SO_2 + J_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Nach der Gleichung I. giebt ein Molekül Sulfat 2 Mol. Jodwasserstoff, und nach II. bildet sich aus einem Molekül freier SO_2 durch Addition ein Molekül freier Schwefelsäure. Der Vf. schlägt vor, das verbrauchte Jod und die zum Neutralisiren nöthige Menge Natronlauge zu bestimmen und aus diesen Daten die Menge der freien und gebundenen schwefligen Säure zu berechnen. Der Vf. theilt keine Versuchsresultate mit. (Chem. N. **43.** 244. 27. [19.] Mai. London, Chem. Soc.)

Ueber die Analyse von photographischer Gelatine- und Collodion-Emulsion,

von

J. M. Eder in Wien.

(Schluss.)

d. *Untersuchung auf vorhandenes überschüssiges Silbernitrat oder auf überschüssiges lösliches Bromid oder Chlorid.* Chlorsilber-Collodion-Emulsionen enthalten fast immer (insofern sie zum Copiren ohne Entwicklung dienen), Bromsilber-Collodion-Emulsion sehr häufig, überschüssiges Silbernitrat (Gegensatz zur Gelatine-Emulsion). Von der Anwesenheit des überschüssigen Silbernitrates überzeugt man sich leicht dadurch, dass man eine Probe der Emulsion mit Wasser versetzt, wodurch flockiges, Bromsilber haltiges Collodion ausgeschieden wird, und im Filtrate mit Salzsäure oder Kaliummonochromat auf Silbernitrat prüft. Ist solches vorhanden, so kann man es quantitativ bestimmen, indem man die Emulsion mit dem 8- bis 10fachen Volum Wasser fällt, den flockigen Niederschlag sammelt, trocknet, neuerdings in Aether-Alkohol löst und die Lösung wieder mit Wasser fällt; in den vereinigten wässerigen Filtraten ist das Silbernitrat leicht quantitativ zu bestimmen.

In ähnlicher Weise (s. vorige Nummer) bestimmt man in einer Bromsilber-Emulsion das etwa vorhandene überschüssige lösliche Bromid, bez. in einer Chlorsilber-Emulsion das überschüssige Chlorid. Eine gut gewaschene Emulsion soll nur Spuren davon enthalten.

Nicht selten kommt es (namentlich bei französischen Collodion-Emulsionen) vor, dass eine Bromsilber-Emulsion etwas überschüssiges lösliches Chlorid (Alkalichlorid oder Chlorcalcium, Chlorkobalt, Chlorkupfer) enthält. Man kann dasselbe nach dem Fällen der Emulsion mit Wasser im Filtrate auffinden. In diesem Falle ist neben dem Bromsilber stets auch eine kleine Menge Chlorsilber enthalten; es werden nämlich öfters Bromsilber-Emulsion mit überschüssigem Silbernitrat hergestellt und dann der Ueberschuss des letzteren durch Zusatz eines löslichen Chlo-

rides ausgeschieden, wobei man beabsichtigt, an die Stelle des die Empfindlichkeit vermindernden überschüssigen, löslichen Bromides ein weniger schädliches Chlorid zu bringen.

e. *Prüfung auf zugesetzte „Präservative" oder „Sensibilisatoren"*. Sehr häufig werden den Bromsilber-Collodion-Emulsionen Brom absorbirende organische Substanzen beigemengt, um die Lichtempfindlichkeit derselben zu erhöhen (sogen. Präservative oder Sensibilisatoren). Bei Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat ist ein solcher Zusatz wohl sehr bedenklich und wird in diesem Falle auch nur in seltenen Fällen vorgenommen*. Um so häufiger trifft man die „Präservative" in Emulsionen an, in welchen das Silbernitrat vorherrscht. Hierzu werden die verschiedenartigsten Substanzen verwendet, bei deren Aufsuchung man in die grösste Verlegenheit kommt, sobald man die nicht mit Vorliebe in der Praxis benutzten Beimengungen kennt.

Die am häufigsten der Collodion-Emulsion zugesetzten organischen Substanzen oder die zum Ueberziehen der schon fertigen Emulsionsplatten verwendeten Stoffe sind: Gerbstoff, Gallussäure, Pyrogallussäure, Decocte von Thee und gebranntem Kaffee, Morphin, Cinconchin, Chinin, Opiumdecoct, Rohrzucker, Traubenzucker, Glycerin, Albumin, Gummi, Gelatine, Harze, insbesondere Colophonium, Schellack und vielleicht Guajac. Gemische dieser Verbindungen sind sehr häufig, namentlich Gerbstoff und Zucker, Kaffee und Zucker u. dergl. Häufig enthält die Emulsion auch noch kleine Mengen organischer Säuren (Citronensäure, Essigsäure), sehr selten alkalische Substanzen (Soda, Kaliumnitrit). Grössere Mengen von organischen Säuren enthält wohl nur das zur Herstellung von Diapositiven bestimmte Chlorsilbercollodion (Citronensäure**) und die unter 3 ausführlicher behandelte Collodion-Gelatine-Emulsion.

Farbstoffe, im Sinne der „optischen Sensibilisator-Theorie" von H. W. Vogel dürften nur selten in der Emulsion vorkommen.

f. Es muss noch aufmerksam gemacht werden, dass die Form, in welcher die Collodion-Emulsion vorliegt, einen Schluss auf deren Darstellungsweise gestattet. Die in kaltem Wasser gefällte Emulsion erscheint nach dem Trocknen in Form von leichten, porösen, leicht zerdrückbaren krümeligen Stückchen und Flocken; die in heissem Wasser gefällte ist ähnlich, aber viel compacter. War die Emulsion in dünne Tafeln gegossen und in Form von erstarrter Gallerte mit Wasser gewaschen worden, so giebt sie harte hornartige, nur schwer zu zerkleinernde spröde Stückchen, welche beim Schütteln im Glase klingen.

3. *Collodion-Gelatine-Emulsion.* Dieselbe wurde erst in neuester Zeit erfunden und in den Handel gebracht. Derartige Emulsionen enthalten neben Collodion noch Gelatine in namhafter Menge. Sie werden dargestellt durch Lösen von Collodionwolle und Gelatine (bez. Gelatine-Emulsion) in einem Gemische von Eisessig und Alkohol, welches Gemisch bei 15—20° gallertig erstarrt und erst beim Erwärmen flüssig wird, oder durch Lösen der beiden Substanzen in Oxalsäure haltigem Alkohol, oder durch vorhergehendes Digeriren der Gelatine mit Salpetersäure oder Königswasser, wodurch dieselbe derartig verändert wird, dass sie sich mit Al-

---

* Bromsilber-Emulsionen mit überschüssigem Silbernitrat und reducirend wirkenden organischen Substanzen erleiden beim längeren Aufbewahren eine freiwillige Zersetzung und sind dann photographisch unbrauchbar. (Verschleierung beim Entwickeln!)

** Derartige Emulsionen werden bei ihrer Darstellung meistens nicht gewaschen und enthalten deshalb die löslichen Beimengungen in grosser Menge. Als Chlorsalz sind Magnesium-, Calcium- und Strontiumverbindungen in Verwendung; jedoch kann auch in Ausnahmefällen das chlorwasserstoffsaure Cinchonin vorkommen.

kohol mischen lässt, allerdings ohne dass man zugleich erhebliche Mengen von Collodionwolle in Lösung bringen könnte. (Näheres hierüber vergl. EDER: Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Emulsionen, Wien 1881. S. 81). Gegenwärtig kommt in dem Handel nur Collodion-Gelatine-Emulsion vor, welche nach der erstgenannten Methode dargestellt ist (H. W. VOGEL's Emulsion).

Zur Analyse derartiger Emulsionen fällt man dieselben mit überschüssigem Wasser, wodurch das Pyroxylin mit dem von ihm eingeschlossenen Bromsilber etc. flockig ausgeschieden wird. Das so erhaltene Gemenge von Bromsilber und Pyroxylin wird gesammelt, bei 100° getrocknet, gewogen, dann mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln geglüht und das Bromsilber gewogen. Die Differenz ist Pyroxylin. Das wässerige Filtrat enthält den Leim, welcher durch Eindampfen etc. bestimmt wird; es werden Controlproben vorgenommen (Tannin, Verbrennen etc.), um sich zu überzeugen, ob wirklich Leim vorliegt.

Die Essigsäure (es erscheint geboten, eine Reaction auf etwa vorhandene Ameisensäure vorzunehmen) wird in einer mit Wasser versetzten Probe titrimetrisch bestimmt. Der Alkohol wird nach dem Neutralisiren der vorhandenen flüchtigen Säuren durch die Destillationsprobe quantitativ bestimmt. Aether kommt in derartigen Emulsionen nicht vor. (Wien, Techn. Hochschule, Laborat. von J. J. POHL; Pol. Journ. **239.** 475; vom Vf. als Sep.-Abdr. eingesandt.)

Kleine Mittheilungen.

Goldextractionsmethode *(Chlorinations-Process)*, nach MEARS. Unter diesem Namen wird gegenwärtig von der Mears Chlorination-Company in Philadelphia eine Methode zur Extraction des Goldes aus seinen Erzen anempfohlen, die auf der Bildung von Goldtrichlorid beruht. Das geröstete Erz wird mit der entsprechenden Menge Wasser in cylindrische, eiserne, und innen mit Blei gefütterte drehbare Trommeln gebracht und durch einige Umdrehungen innig gemengt. Nachdem die Luft ausgepumpt worden, wird so lange Chlorgas eingepumpt, bis der nöthige Druck erreicht ist. Nach 30—60 Minuten währender Rotation soll die Chlorirung vollendet sein. Das restirende Chlorgas wird nun entweder in den Gasometer zurück, oder in eine zweite Trommel gepumpt, der Trommelinhalt in Auslaugbottiche entleert, ausgelaugt und filtrirt. Die Fällung des Goldes erfolgt entweder mit schwefelsaurem Eisenoxydul oder mit Kohle (?). Wenn man den Chlorentwickelungsapparat, Gasometer und Pumpen ersparen will, kann man dem gerösteten Erze in der Trommel Chlorkalk und Schwefelsäure zusetzen. (Warum nicht statt der theueren Schwefelsäure die billigere Salzsäure vorgeschlagen wurde, ist nicht einzusehen.) Die Methode wurde nicht nur im Laboratorium versucht, sondern soll auch bereits im Grossen in Anwendung stehen (wo?). Das Verfahren unterscheidet sich hauptsächlich durch die Anwendung hohen Druckes von dem PLATTNER'schen. (Oesterr. Ztschr. **29.** 180—81.)

Verfahren zum Schweissen von Eisen, Stahl, Kupfer und Legirungen des letzteren mit Nickel, Cobalt und Legirungen derselben, von THEODOR FLEITMANN. (D. P. 13304.) — Der Erfinder hat gefunden, dass das schweissbare Nickel seine Schweissbarkeit nicht verliert, wenn man es zu gleichen Theilen mit Schmiedeeisen legirt oder zusammenschmilzt. Andererseits ist es demselben gelungen, nicht nur Eisen und Stahl mit reinem Nickel oder Cobalt oder eisenhaltigem Nickel zusammenzuschweissen und auf solche Weise nickelplattirte Bleche und Draht herzustellen, sondern auch die Legirungen von Kupfer mit Nickel, die sich in der Glühhitze walzen lassen, mit Nickel durch den Schweissprocess zu vereinigen, sei es unter dem Hammer oder durch kräftigen Walzendruck.

Einzig zu erfüllende Bedingung für das Gelingen der ganzen Operation ist, dass beim Zusammenhämmern oder Zusammenwalzen die Luft in vorsichtiger Weise von den zusammenzuschweissenden Flächen abgehalten wird. Es lassen sich auf diese Weise auch Stahl- und Eisenbleche, wie auch Stahl, herstellen, die (mittels Schweissprocesses) mit den Legirungen von Kupfer und Nickel überzogen sind, und gelingen auch alle diese Operationen bei vorsichtigem Luftabschlusse bei dem Zusammenhämmern oder Zusammenwalzen. Der Luftabschluss lässt sich auf verschiedene Weise erreichen, unter anderem z. B. dadurch, dass man die zu schweissenden Metalle in dünnes Eisenblech einschliesst und dieses später abbeizt. Als Einschlagblech ist hierfür

esonders dünnes Eisenblech geeignet, welches sich mit Leichtigkeit durch verdünnte Salzsäure der Schwefelsäure abbeizen lässt.

Eine mit einem Nickelüberzuge versehene Kupfer-Nickellegirung hat bei gewissen industriellen Verwendungen vor den nickelplattirten Eisenblechen den Vorzug, dass bei Zutagetreten der Schnittflächen des Kupfer-Nickels ein Rosten derselben, wie dieses bei dem Eisenbleche der Fall sein könnte, nicht stattfindet und auch der Farbenunterschied auf der schmalen Schnittfläche unbemerkbar bleibt. (Oesterr. Ztschr. **29.** 203. 9. April.)

Zur Theorie des Thomas-Gilchrist-Processes, von KUPELWIESER. Der Vf. hat auf Grund von Beobachtungen auf den Rheinischen Stahlwerken, zu Hörde und Witkowitz, und von Analysen von in den verschiedenen Perioden des basischen Processes entnommenen Proben Diagramme entworfen, welche veranschaulichen, in welchen Zeiträumen und Verhältnissen Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan und Kupfer aus dem Eisen verschwinden. Aus den Diagrammen ergiebt sich, dass zu der Zeit, wo der Gehalt an Silicium und schon theilweise der an Kohlenstoff abgeschieden wird, der Gehalt an Phosphor etwas zunimmt, bis die Abscheidung von Silicium nahezu vollendet und der Gehalt an Kohlenstoff auf eine sehr geringe Menge herabgebracht ist, in welchem Stadium der Process gewöhnlich unterbrochen wird.

Von diesem Zeitpunkte an beginnt gleichsam das letzte Stadium, das Nachblasen, zur Abscheidung des Phosphors. Aus der Menge der oxydirten Elemente lässt sich die per Tonne Product verbrauchte Windmenge berechnen, welche auf den Rheinischen Stahlwerken per Tonne 374, in Witkowitz 380, und für siliciumreiches Roheisen durchschnittlich 400 cbm beträgt. Nahezu 50 p. c. der Windmenge in der eigentlichen Entphosphorungsperiode dienen zum Verbrennen des Phosphors. Der Phosphorgehalt des Roheisens findet sich nicht vollständig im Endproducte und den Schlacken wieder und sein Verlust beträgt auf den Rheinischen Stahlwerken an 48 p. c.; auch entsteht ein nicht unbedeutender Kalkverlust, wie es scheint, durch Verflüchtigung von Kalkphosphat, als auch Ausblasen von Kalkpulver und Ausschleudern grösserer Kalkstücke. Der Kalkverbrauch ist fast doppelt so gross, als er der Theorie nach sein sollte, gewöhnlich 18—20 p. c. des Gewichtes des Roheiseneinsatzes.

Zur Verminderung einer Kalkstaubbildung trägt das Verfahren bei, den gebrannten Kalk nach vollendeter Charge ohne Brennmaterial in den Converter zu thun und sich durch die Wärme der Wände desselben erhitzen zu lassen, während man zu Hörde und Witkowitz den Kalk durch besonderes Brennmaterial im Converter erhitzt und dann bei dem mehrfachen Hin- und Herbewegen desselben den Kalk mehr zerkleint und viel davon herausbläst. Auch wirkt die kieselsäurereiche Asche des Brennmateriales unvortheilhaft. Trotz des kräftigen Oxydationsprocesses befindet sich der Schwefel fast ganz als Sulfid, nicht als Sulfat in der Schlacke, indem wahrscheinlich, wenn kein Kohlenstoff mehr vorhanden ist, Eisen oder auch etwas Mangan auf Kalksulfat reducirend wirken. Durch weiter getriebenen Process lässt sich der Schwefel auf einen gewissen Grad abscheiden, wobei am Ende des Prosesses ein grösserer Zusatz von Ferromangan erforderlich ist.

Die erfolgenden Schlacken sind sehr basisch, noch unter Subsilicat bei einem Verhältnisse des Sauerstoffes der Säure zu den Basen wie 1 : 2,2 (Hörde), so dass bei einer solchen Zusammensetzung eine Reduction des Phosphors aus der Asche nicht zu fürchten ist. Noch viel basischer als die Schlacken ist das Zustellungsmaterial bei einem Sauerstoffverhältnisse von 1 : 3. Man braucht per Tonne Erzeugung in Hörde etwa 10 Stück Ziegel oder 25—30 kg. Die Böden werden aus gebranntem Dolomit oder gepochtem Mantelbruche und Theer hergestellt, in denen die Windeinströmungsöffnungen durch Einlegen von Stahlnadeln hergestellt werden; dann wird auf den Rheinischen Stahlwerken der sehr sorgfältig in einem Eisenconus eingedämmte Boden mit einer Deckplatte verschlossen und während zweier Tage auf etwa 600°C. erhitzt, wobei aus dem Theer Dämpfe entweichen und die rückständigen Coakes alsdann den Dolomit binden. Solche allerdings nicht festen Böden halten nur 7—10 Chargen aus, während aus basischen Ziegeln gemauerte Böden mit einer zweimaligen Reparatur schon 25 Chargen ausgehalten haben. Vielleicht würde Cement ein passendes Bindemittel sein.

Schon auf zwei Hütten erzeugt man, um bei mittlerem Phosphorgehalte im Roheisen denselben zu erhöhen, Phosphoreisen mit bis 20 p. c. Phosphor unter Zuschlag basischer Converterschlacken und Phosphorite bei einem grösseren Brennmaterialverbrauche. (Ztschr. d. B.- und H.-Ver. f. Steiermark; B.-H.Z. **40.** 53.)

Ueber Ericin, den Farbstoff aus Pappelholz, von W. EITNER. Mit diesem Farbstoffe, dessen Darstellungsweise vor Kurzem (**80.** 832) beschrieben wurde, hat Vf. Versuche angestellt, welche die Verwendung des Farbstoffes für die Lederfärberei, speciell für Glacéleder, bezweckten. Bei der Darstellung des Farbstoffes wurde beobachtet, dass derselbe in den einzelnen Theilen der Pflanze nicht gleichmässig vertheilt sei. Der meiste Farbstoff ist in den Blattknospen enthalten, die Rinde enthält weniger, das Holz fast gar keinen. Die erhaltene Farbstofflösung färbte Glacéleder mit strohgelbem, ziemlich gut deckendem Farbentone. Bei der Extraction der

Zweige mit blossem Wasser wurde eine schwach hellgelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, die nach einigen Tagen etwas intensiver wurde. Diese Brühe färbte mit viel satterem gedeckten Tone, der mehr goldgelb war. Die mit dem ohne Alaun hergestellten Farbstoff erzeugten Mischfarben hatten ebenfalls guten Erfolg, doch überstieg derselbe den durch Gelbholz erzeugten nicht. Die Pappelzweige können daher das Gelbholz ersetzen, wodurch geringe Ersparnisse erzielt werden können. Besser jedoch dürfte sich die Sachlage beim Einsammeln von Pappelknospen gestalten, diese sind reicher an Farbstoff wie das Gelbholz, auch im getrockneten Zustande dürften sie solchen enthalten. Für die Herstellung von Dunkelgrün dürften sie sich besonders gut eignen. (Ind.-Bl. **18.** 133. Ende April.)

Ueber die Vermeidung des schädlichen Einflusses von Hüttenrauch. Zusammenstellung verschiedener, in den letzten Jahren für diesen Zweck ertheilter Patente, von Landsberg, Freitag, Hasenclever, Kossmann, nebst Mittheilungen der Betriebsresultate. (B.-H.-Z. **40.** 193—96.)

Zusammensetzung und Untersuchung von Erdöl. Eine Zusammenstellung verschiedener Apparate, die für die Prüfung des Petroleums empfohlen worden sind. (Pol. Journ. **240.** 129—44. Ende April.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 27. **Chemisches Central-Blatt.** 6. Juli 1881.

Erscheint wochentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Maximil. Gerber, *Relationen zwischen den Atomgewichten der Elemente.* (Chem. N. **43**. 242—43. 27. Mai.)

F. D. Brown, Ueber das *Volum gemischter Flüssigkeiten.* (Journ. Chem. Soc. **39**. 202—13; C.-Bl. 1881. 274.)

W. N. Hartley, Untersuchungen über die *Beziehungen der Molekularstructur der Kohlenstoffverbindungen zu deren Absorptionsspectren.* (Journ. Chem. Soc. **39**. 153—68; C.-Bl. 1880. 482, und 1881. 84. 273.)

H. Kolbe und **E. v. Meyer,** *Zwei gefälschte Doctordissertationen:* von Adolf Otto Lütkemeyer (Ueber die Pyromekonsäure), und Ad. Weinberg (Ueber die Einwirkung von Phenolen auf halogensubstituirte Fettsäuren). Beide Arbeiten sind Plagiate, und zwar wörtliche Copien; erstere von der im Journ. prakt. Chem. **19**. 117—208 veröffentlichten Habilitationsschrift von Herm. Ost, letztere von der im Jahre 1880 ebendaselbst **21**. 151—71 veröffentlichten Doctordissertation von Ludw. Saarbach. (Journ. prakt. Chem. **23**. 552.)

H. Kolbe, Bemerkung zu Lossen's Abhandlung: Ueber die *Vertheilung der Atome in der Molekel.* (Journ. prakt. Chem. **23**. 488—96. 19. Mai.)

H. Kolbe, *Blumenlese modern-chemischer Aussprüche.* (Journ. prakt. Chem. **23**. 444—48 und 550—51.)

H. Kolbe, *Meine Betheiligung an der Entwickelung der theoretischen Chemie.* (Journ. prakt. Chem. **23**· 353—79.)

R. Blochmann, Ueber die *Ursache des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners infolge der Erhitzung der Brennerröhre.* (Lieb. Ann. **207**. 167—93. Mitte April. [9. Jan.] Königsberg.)

W. Müller-Erzbach, Vergleichende Beobachtungen über den *Unterschied der Spannkraft des Wasserdampfes bei verschiedenen hygroskopischen Substanzen.* Die angewendeten Substanzen wurden mit über Quecksilber abgesperrter oder in Glasröhren eingeschlossener Luft zusammengebracht. Vf. glaubte dadurch mit grösserer Sicherheit den Unterschied gleichzeitig wirkender Substanzen in der Anziehung zum Wasserdampfe erkennen zu können, während er freilich darauf verzichten musste, die Menge des bei den Absorptionsmitteln in einem bestimmten Raume zurückbleibenden Wasserdampfes dem Gewichte nach festzustellen. Die angewendeten Absorptionsmittel waren Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84, Kali, Natron und Chlorcalcium. Es ergab sich: Phosphorsäureanhydrid, conc. Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat zeigen in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied. Aetznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalte unterscheiden sich von einander nur wenig in der Anziehung zum Wasser, aber sie binden es nicht so fest als Phosphorsäure oder Kali. Natronhydrat kann durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden. Der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrid der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Chlorcalcium beträgt nur einen kleinen Bruchtheil eines Millimeters Quecksilber. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1093—96. 9. Mai. [30. April.] Bremen.)

Lorin, Vorläufige Untersuchung über *Reactionen auf trocknem Wege*. Der Vf. hat seine früheren Untersuchungen (**79.** 450) erweitert und ergänzt u. die Resultate derselben, was die Zeit der Reaction und den thermischen Effect betrifft, bestätigt gefunden. Die Wärmeentwickelung tritt für alle Säuren ein und ist in einigen Fällen sehr beträchtlich. Sie zeigt im Allgemeinen die Reaction, sowie die Existenz von sauren Salzen oder Doppelsalzen. (C. r. **92.** 1231—34. [23.*] Mai.)

Berthelot, Ueber den *Einfluss der Zeit bei der Bildung der Salze*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 450—56. April; C.-Bl. 1880. 737.)

Berthelot, *Thermische Untersuchungen über die Auflösung des Chlors in Wasser*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 459—64. April; C.-Bl. 1880. 609.)

Berthelot, Thermische Untersuchungen über die *Darstellung des Chlors*. (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 464—72. April; C.-Bl. 1880. 658.)

Berthelot und **Vieille**, Thermische Untersuchungen über das *salpetersaure Diazobenzol*. Das salpetersaure Diazobenzol ist eine sehr explosive Substanz, $C_{12}H_4N_2,NO_6H$. Das Diazobenzol seinerseits ist eine Diazoverbindung, ein von Anilin und salpetriger Säure abgeleitetes Nitril: $C_{12}H_7N + NO_4H - 2H_2O_2$. Es ist ein Typus unter den explosiven Substanzen, insofern es die Reste zweier stickstoffhaltigen Körper enthält, von denen der eine einen Theil seines Sauerstoffes, der andere einen Theil seines Wasserstoffes verloren hat; aber eine beträchtliche Menge der Energie der ausgetretenen Elemente ist in dem Diazoreste noch vorhanden, und daraus erklärt sich der explosive Charakter der Verbindung. Die Vff. haben die Bildungs-, Detonations- und Verbrennungswärme, die Dichte und den Druck bestimmt, der in den geschlossenen Gefässen erzeugt wird.

Das salpetersaure Diazobenzol kann in trockner Luft und im Dunkeln 2 Monate und länger ohne Veränderung aufbewahrt werden. Im Tageslichte wird es rosa und ändert sich allmälig; rascher noch bei Gegenwart von Feuchtigkeit; in diesem Falle tritt ein Phenolgeruch auf, dann bläht sich der Körper auf, wird schwarz und entwickelt Gas. In Berührung mit Wasser zerfällt er augenblicklich, wie bekannt, unter Abscheidung von Stickstoff und Phenol:

$$C_{12}H_4N_2,NO_6H + H_2O_2 = C_{12}H_6O_2 + N_2 + NO_6H.$$

Es treten aber auch noch andere Producte dabei auf. Das salpetersaure Diazobenzol ist gegen Stoss ebenso empfindlich wie das knallsaure Quecksilber. Es detonirt unter dem Hammer oder durch Reibung, allein es ist in Licht und Feuchtigkeit viel veränderlicher als jenes; beim Erhitzen über 90° detonirt es mit ausserordentlicher Heftigkeit, unter dieser Temperatur zersetzt es sich allmälig ohne Detonation, wenn man es in kleinen Mengen erwärmt; das knallsaure Quecksilber detonirt erst bei 195°. Die Dichte des salpetersauren Diazobenzols wurde = 1,37 gefunden. Sie beträgt also $^1/_3$ des knallsauren Quecksilbers.

Verbrennungswärme. Die Verbrennung wurde durch einen galvanisch glühenden Platindraht bewirkt; 167 g (1 Aeq.) entwickelten hierbei +783,9 cal bei constantem Volum, also +782,9 cal bei constantem Druck:

$$C_{12}H_4N_2,NO_6H + 23O = 12CO_2 + 5HO + 3N.$$

Bildungswärmen aus den Elementen. Nach obiger Zahl absorbirt:

$$C_{12} \text{ (Diamant)} + H_5 + N_3 + O_6 = C_{12}H_4H_2 + NO_6H \quad . \quad . \quad -47{,}4 \text{ cal.}$$

Da die Bildung der Salpetersäure

$$N + O_6 + H = NO_6H \text{ flüssig} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +41{,}6 \text{ cal}$$

entwickelt, so hat man

$$C_{12} + H_4 + N_2 + NO_6H \text{ flüssig} = C_{12}H_4N_2,NO_6H \text{ krystallisirt, absorbirt} \quad . \quad . \quad . \quad -89{,}0 \text{ cal},$$

eine Zahl, welche einen genaueren Begriff von der Bildungswärme des Diazobenzols selbst giebt; man müsste sie um die Wärmemenge vermindern, welche bei der Verbindung des Diazobenzols mit der Salpetersäure frei wird. Aber das freie Diazobenzol ist ein flüssiger Körper und wenig zu thermischen Untersuchungen geeignet.

Detonationswärme. Hierunter wird die durch die einfache Detonation des salpetersauren Diazobenzols entwickelte Wärme verstanden. Dieselbe wurde in einer Stickstoffatmosphäre in der calorimetrischen Bombe durch einen glühenden Platindraht bewirkt. Man fand bei zwei übereinstimmenden Versuchen für 167 g: +114,8 cal, also +687,7 cal für das Kilogramm. Das Volum der gasförmigen Producte betrug 817,8 l per Kilogramm oder 136,6 l per Aequivalent. Die Gase wurden analysirt mit folgenden Resultaten:

CHN	3,2	oder für 136,6 l	4,4
CO	48,65	„ „ „	66,4
C_2H_4	2,15	„ „ „	2,9
H	27,7	„ „ „	37,9
N	18,3	„ „ „	25,0
	100,0		136,0.

Hiernach bildet sich 1. bei der explosiven Zersetzung eine beträchtliche Menge von Cyanwasserstoffgas. 2. Der ganze Sauerstoff bis auf etwa 1 p. c. findet sich als Kohlenoxyd; d. h. der Kohlenstoff nimmt allen Sauerstoff und es bildet sich bei der Detonation kein Wasser. 3. Nur $^3/_4$ des Stickstoffes entwickelt sich in freiem Zustande, $^1/_5$ aber als Cyanwasserstoff. Der Ueberschuss bleibt in den kohlenstoffhaltigen Producten der Explosion: ein kleiner Theil als Ammoniak (s. u.), der grössere Theil (ungefähr $^1/_2$ Aeq.) in Form einer festen, eigenthümlichen, stickstoffhaltigen Verbindung. 4. Der freie Wasserstoff beträgt fast $3^1/_2$ Aeq.; $^1/_2$ Aeq. bildet Sumpfgas, $^1/_2$ Aeq. Ammoniak und Cyanwasserstoff, und $^1/_2$ Aeq. bleibt mit Kohlenstoff verbunden. 5. Genau die Hälfte des Kohlenstoffes bildet Kohlenoxyd. $^1/_9$ des Restes nimmt an der Bildung von Cyanwasserstoff und Sumpfgas Theil. 6. Der feste Rückstand enthält fast die Hälfte seines Gewichtes Kohlenstoff. Die rohe Zusammensetzung dieses Rückstandes entspricht ungefähr der Formel $C_{12}HN$; es ist also eine an Stickstoff und Wasserstoff reiche Kohle, und die Elemente sind wahrscheinlich unter einander in Form condensirter oder polymerisirter Körper verbunden. 7. Die erzeugten Gase enthalten nach der Berechnung der Analyse 75,9 p. c. von dem Gewichte der Substanz. Der directe Versuch, durch Differenz, d. h. nach dem Gewichtsverluste des Apparates berechnet, giebt 75,6. 8. Der feste Rückstand hat das Ansehen fein vertheilter, sehr voluminöser Kohle und besitzt einen ammoniakalischen Geruch. Eine Ammoniakbestimmung (nach SCHLÖSING) ergab 0,011 g für 1 g der explosiven Substanz unter den Gasen fand man 0,0004 g.

Die folgende Zusammenstellung resumirt die Resultate, bezogen auf 1000 Gewthle.:

Stickstoff:	frei	189,7	251,2.
	in Form von Cyanwasserstoff	16,7	
	„ „ Ammoniak	9,2	
	verbunden in der Kohle	35,6	
Sauerstoff in Form von Kohlenoxyd			287,6.
Wasserstoff:	frei	20,5	29,9.
	in Form von Sumpfgas	3,2	
	„ „ Cyanwasserstoff	1,2	
	„ „ Ammoniak	2,0	
	verbunden in der Kohle	3,0	
Kohlenstoff:	in Form von Kohlenoxyd	215,8	431,3.
	„ „ Cyanwasserstoff	14,3	
	„ „ Sumpfgas	9,5	
	Kohle	191,7	
			1000,0.

Zersetzungsgleichung. Die Hauptreaction beschränkt sich auf:

$$C_{12}H_4N_2, NO_6H = 6CO + 6C + H_5 + N_3,$$

aber ungefähr $^1/_{10}$ des nicht mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffes bleibt mit dem Wasserstoffe und Stickstoffe verbunden und bildet damit Sumpfgas und Cyanwasserstoff; $^1/_3$ des Wasserstoffes betheiligt sich an der Bildung dieser Gase, sowie von Ammoniak und festen Verbindungen; $^1/_4$ des Stickstoffes endlich wird zur Bildung von Ammoniak, Cyanwasserstoff und von stickstoffhaltiger Kohle verbraucht; die reine und einfache Zersetzung in Kohlenoxyd und freie Elemente würde +201,6 cal entwickeln müssen, statt +114,8 cal, die wirklich entwickelt werden. Dies beweist, dass zur Bildung von secundären Producten —86,8 cal verbraucht werden. Eine solche Wärmeabsorption resultirt hauptsächlich aus der Bildung stickstoffhaltiger Kohle. Die exothermische Bildung von Ammoniak und Sumpfgas compensirt nahezu die endothermische von Cyanwasserstoff. Diese Thatsache steht mit dem allgemeinen Resultate in Uebereinstimmung, nach welchem die wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffe und die kohleartigen Substanzen eine beträchtliche *Menge von der Energie* ihrer Generatoren zurückhalten; dieselbe übersteigt deshalb

mehr oder weniger die ihrer Elemente selbst. Diese Bemerkung, welche Berthelot zuerst in Bezug auf das Acetylen machte, hat bei den pyrogenen Zersetzungen eine sehr weitgehende Geltung und erklärt die eigenthümlichen Bedingungen, unter welchen gewisse endothermische Verbindungen entstehen in dem Momente, wo durch die Erhitzung die organischen Körper zerstört werden.

Spannung in geschlossenen Gefässen. Die Messung dieser Spannung ergab:

Dichte der Ladung	Gewicht der Ladung	Druck in kg per qcm	Druck mit Knallquecksilber
0,1	2,37 g	990 kg	480 kg
0,2	4,74	2317	1730
0,3	7,11	4581	2700

Bei einem vierten Versuche füllte das salpetersaure Diazobenzol den Raum ganz aus und das aus Stahl bestehende Gefäss wurde zersprengt.

Diese Drucke sind beträchtlich grösser, als die durch Knallquecksilber erhaltenen bei gleicher Dichte der Ladung. Dagegen würde letzteres, wenn es in seinem eigenen Volum detonirt, einen bedeutend grösseren Druck hervorbringen (44 000 kg statt 15 000 kg) infolge seiner grossen Dichte. Die Sprengwirkungen beider Substanzen werden daher mit der Dichte der Ladung variiren. (C. r. **92.** 1074—79. [9.*] Mai.)

4. Organische Chemie.

Ernst C. Hartwig, Beiträge zur Kenntniss des *Weinöles.* Die hauptsächlichsten Resultate dieser Untersuchung sind folgende: Das Weinöl der Technik ist eine von den früher untersuchten Körpern, dem sogen. „schweren“ und „leichten“ Weinöle, ganz verschiedene Substanz. Von ersterem unterscheidet es sich hauptsächlich durch den fehlenden Schwefelgehalt, sowie durch seine Beständigkeit beim Kochen mit Wasser oder Alkalien, von letzterem durch seine wechselnde Zusammensetzung. Das Weinöl der Technik setzt sich zusammen aus einem Gemische der verschiedenartigsten einfacheren und complicirteren Verbindungen, unter welchen Kohlenwasserstoffe, Aether und Ketone nachgewiesen wurden. Von Kohlenwasserstoffen wurde *Diisoamylen*, $C_{10}H_{20}$, erhalten, welches durch seinen Siedepunkt 156,5—158° und durch sein Verhalten gegen Brom als solches nachgewiesen wurde. In der Fraction 110—120° war ein *Aethylamyläther*, $C_7H_{16}O$, enthalten, welcher an seinem Siedep. 112°, sowie an dem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure erkannt wurde. — Von Ketonen wurden zwei rein dargestellt: 1. Ein *Aethylamylketon* von 153—155° Siedep., welches bei der Reduction in einen secundären Alkohol von 163—165° Siedep. übergeht und durch Oxydation in Valeriansäure und Propionsäure zerfällt. 2. Ein *Methylhexylketon* von 163—165° Siedep. aus den beiden Fractionen 150 bis 160° und 160—170°, in welchen es nur in ganz geringer Menge enthalten war. Durch Oxydation zerfällt dieser Körper in Capronsäure und Essigsäure. Was schliesslich die Entstehung der im Weinöle der Technik enthaltenen verschiedenartigen Körper betrifft, so verdanken die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und die Aether ihre Bildung der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Rohalkohol; das Auftreten der Ketone ist noch nicht erklärt. (Journ. prakt. Chem. **23.** 449—80. 30. April. [Juli 1880.] Leipzig, Kolbe's Laboratorium.)

A. Pinner, Einwirkung von *Natrium und Kohlensäure auf Allylenchlorid.* Hierbei entsteht (statt der erwarteten Citraconsäure) in glatter Reaction die von Geuther entdeckte und seitdem wiederholt untersuchte *Tetrolsäure*, $C_4H_4O_2$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1081—82. 9. Mai. [30. April.] Berlin.)

S. Oeconomidès, Ueber die Einwirkung von *Ammoniak auf Isobutylidenchlorid.* Um frühere Versuche zu wiederholen, wurden 210 g Isobutylidenchlorid, erhalten durch Behandlung von 200 g Isobutylaldehyd mit Phosphorsuperchlorid, mit dem 4½ fachen Vol. einer alkoholischen Ammoniaklösung gemischt und im Autoclaven 5 Tage lang auf 200 bis 220°, und eine gewisse Zeit lang auch bis 240° erhitzt. Nach der Abscheidung des Ammoniaksalzes (dessen Gewicht ungefähr 80 g betrug) wurde die Flüssigkeit destillirt. Das sich entwickelnde Ammoniak nahm hierbei Chlorisobutyliden mit fort. Um diesen Verlust zu vermeiden, verband man den Apparat mit einer Reihe von Flaschen, deren letzte Wasser enthielt. Hier wurde das Ammoniak absorbirt und liess das Isobutylidenchlorid frei, welches auf dem Wasser schwamm. Bei diesem Versuche erhielt der Vf. reines Chlorisobutyliden. Bei einem anderen Versuche wurde das alkoholische Ammo-

niak durch alkoholisches Kali ersetzt, aber obgleich man die Einwirkung sehr lange fortsetzte, so war doch die Ausbeute sehr unbedeutend. KEKULÉ begegnete denselben Schwierigkeiten, indem er Crotonylenchlorid, $C_4H_6Cl_2$, mit einer alkoholischen Kalilösung behandelte. Selbst bei Anwendung von 500 g Crotonaldehyd gelang es ihm nicht, das gechlorte Product in völlig reinem Zustande zu erhalten. Der Vf. hat das alkoholische Ammoniak auf Methylchloracetol einwirken lassen und in geschlossenen Röhren die Mischung 2 Tage lang auf 200° erhitzt, wobei fast 20 g Chlorpropylen (aus 40 g Methylchloracetol) erhalten wurden. Siedep. 24—26°. Es sollen noch andere Körper dieser Einwirkung unterworfen werden, besonders das Crotonylenchlorid.

Der Hauptzweck bei diesen Untersuchungen war das Studium der Basen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Isobutylidenchlorid entstehen. Ausser dem oben erwähnten Chlorisobutyliden erhielt man als Rückstand die Chlorhydrate mehrerer Basen. Das Gemenge wurde durch Kali zersetzt und durch Aether extrahirt. Nachdem der Aether abdestillirt war, trocknete man über Kali und Kalk und destillirte im Vacuum. Es wurden drei Fractionen (54—60°, 80—110°, 145—165° bei 120 mm Druck) erhalten, deren Untersuchung aber noch nicht beendigt ist. Der Vf. hofft, bald über die darin enthaltenen Basen nähere Mittheilung machen zu können.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlorisobutyliden. Mischt man allmälig eine Lösung von unterchloriger Säure mit Chlorisobutyliden und schüttelt, so erfolgt die Verbindung rasch unter Abkühlung durch kaltes Wasser. Man setzt so lange unterchlorige Säure zu, bis durch Zusatz neuer Quantitäten zu der flüssigen Masse keine Erwärmung mehr eintritt und bis das Chlorisobutyliden, welches zuerst oben aufschwamm, zu Boden sinkt und daselbst eine ölige farblose Flüssigkeit bildet. Man trennt die ölige Schicht und schüttelt den Rest, um die darin enthaltene gelöste Substanz zu extrahiren, wiederholt mit Aether. Das in der Flüssigkeit enthaltene Quecksilber wird durch Schwefelwasserstoff gefällt. Man filtrirt, trocknet über Chlorcalcium und destillirt den Aether ab. Das rohe Product geht bei der ersten Destillation fast ganz bei 140—170° über. Nach einigen Rectificationen erhält man ein bei 145° siedendes Product von der Formel $(C_4H_7)Cl(OH)Cl$. Es bildet ein völlig farbloses, bewegliches, ätherisch riechendes Oel; spec. Gew. 1,0335 bei 0°, Siedep. 143,5° bei 764 mm. Die Dampfdichtebestimmung ergab im Mittel 143,9 (ber. 143.) (C. r. **92**. 1235—38. [23.*] Mai.)

Franchimont, Ueber die *Einwirkung von Schwefelsäure auf Essigsäureanhydrid.* Bei der Darstellung einer grösseren Menge acetylirter Cellulose wollte der Verf. zugleich die Nebenproducte studiren. Deshalb dampfte er die saure Lösung, welche durch Fällung der Celluloselösung in Essigsäureanhydrid erhalten und mit etwas Schwefelsäure gemischt war, mit Wasser ein; als dieselbe auf ein geringes Volum reducirt war, wollte er die Schwefelsäure darin bestimmen, indem er eine Lösung von essigsaurem Baryt zersetzte. Zu seiner Ueberraschung entstand kein Niederschlag, doch beim Abdampfen schied sich nach einiger Zeit ein in kleinen Schuppen krystallisirtes Salz aus, welches sich, nachdem es einmal gebildet war, nur sehr schwer in Wasser wieder löste, so dass man es mit siedendem Wasser auswaschen konnte. Dieses Salz enthielt nach dem Trocknen bei 230° 49,74 Ba, 11,56 S, was genau mit der Formel des sulfoessigsauren Bariums übereinstimmt (ber. 49,81 Ba und 11,63 S). Ein anderes Mal wurde mittels des Bleisalzes die freie Säure dargestellt, welche alle von MELSENS angegebenen Eigenschaften zeigte; sie wurde in das Silbersalz übergeführt, welches grosse harte Krystalle bildete und bei der Analyse 6,80 C, 0,59 H und 61,26 Ag gab (ber. 6,77 C, 0,56 H und 61,01 Ag).

Diese Beobachtung veranlasste den Vf. dazu, die Einwirkung der Schwefelsäure auf Essigsäureanhydrid genau zu studiren. Wenn man die beiden Körper in molekularen Mengen mischt, so erhitzt sich das Gemenge stark und man erhält nach der Abkühlung eine sehr dicke Flüssigkeit, welche nicht mehr den stechenden und reizenden Geruch des Essigsäureanhydrids besitzt, sondern mehr wie Essigsäure riecht. Wenn man die beiden Körper abkühlt, indem man sie langsam mischt und das Gemenge nachher in Wasser giesst, so bleibt alle Schwefelsäure frei, überlässt man aber das Gemenge einige Tage lang sich selbst oder erhitzt es, so findet man nach dem Auflösen in Wasser nur noch einen Theil der Schwefelsäure frei; noch weniger, wenn man auf 130° erhitzt; selbst wenn man die Temperatur auf 160° bringt, bleibt immer noch ein Theil der Schwefelsäure frei. Nimmt man dagegen zwei Moleküle Essigsäureanhydrid und ein Molekül Schwefelsäure, so erhitzt sich das Gemenge bis zum Sieden, färbt sich dunkel und alle Schwefelsäure wird in Sulfoessigsäure umgewandelt, welche, wie es scheint, mit einem Theile der zugleich entstandenen Essigsäure verbunden bleibt, denn selbst eine Erhitzung auf 160° genügt nicht, um so viel Essigsäure davon zu trennen, als man annehmen darf. Im trocknen Vacuum konnten keine Krystalle erhalten werden, selbst nicht nach 2 Monaten, während die aus dem Bleisalze erhaltene Säure nach einigen Tagen krystallisirte.

Diese Bildung der Sulfoessigsäure scheint einiges Interesse darzubieten, wenn man

sie mit der von HOFMANN und BUCKTON beschriebenen (Einwirkung von Acetonitril auf Schwefelsäure) vergleicht. Es geht aus den Versuchen des Vf.'s hervor, dass die Bildung ziemlich rasch beginnt und eine Grenze erreicht, welche von der Zeit der Einwirkung und der Temperatur abhängt; doch steht es fest, dass zur vollständigen Umwandlung der Schwefelsäure 2 Mol. Essigsäureanhydrid und eine Erhitzung auf 120—130° nöthig ist. Es scheint, dass der Bildung der Sulfoessigsäure die Entstehung einer durch Wasser sehr leicht zersetzbaren Acetylschwefelsäure vorausgeht und dass diese letztere die rasche und leichte Bildung von Essigäther bedingt, wenn man ein Gemenge von Essigsäureanhydrid mit etwas Schwefelsäure dazu benutzt, obgleich die Sulfoessigsäure hierzu ebenfalls Veranlassung giebt, aber wie sich der Vf. überzeugt hat, weit schwieriger. Da die Acetylschwefelsäure noch sehr wenig bekannt ist, so will sie Vf. genau studiren, auch andere Darstellungsmethoden versuchen, besonders um zu sehen, ob zwei isomere Modificationen davon existiren, wie es nach den Arbeiten von KUMMENER und CARIUS scheinen kann. (C. r. **92.** 1054—56. [2.*] Mai.)

Albert Fitz, Ueber *Doppelsalze der niedrigen Fettsäuren.* Verbindung der Propionsäure mit Calcium, Barium, Magnesium und Blei. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1084—88. 9. Mai. [28. April.] Strassburg.)

Albert Fitz, Ueber *Gährungs-Normalvaleriansäure.* Weitere Beweise für die Identität der durch Gährung von milchsaurem Kalk erhaltenen Valeriansäure mit der normalen, durch Darstellung des Barium-Calciumsalzes und des Aethyläthers. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1084. 9. Mai. [28. April.] Strassburg.)

Armand Becker, Ueber das *optische Drehungsvermögen des Asparagins und der Asparaginsäure* in verschiedenen Lösungsmitteln. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1028—41. 9. Mai. [25. April.])

G. L. Ciamician und **M. Dennstedt,** Ueber einige *Derivate der Brenzschleimsäure.* Die Vff. haben aus dem Pyromucamid das Nitril der Brenzschleimsäure, das man auch füglich *Furfuronitril* oder *Cyanfurfur* nennen kann, und daraus das *Furfurylamin,* $C_4H_3OCH_2NH_2$, dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1058—59. 9. Mai. [19. April.] Rom.)

G. L. Ciamician und **M. Dennstedt,** Ueber die *Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung des Pyrrols.* Hierdurch wurde nach der Gleichung

$$2C_4H_4NK + CHCl_3 = 2KCl + C_5H_4ClN + C_4H_5N$$

eine neue Base erhalten, von welcher der Vf. verschiedene Salze dargestellt hat. Das darin enthaltene Chlor ist so fest mit dem Kohlenstoffe verbunden, dass es den stärksten Reductionsmitteln widersteht. Obwohl die Vff. demnach nicht, wie sie hofften, von dieser Base zum Pyridin kommen konnten, so ist es doch sehr wahrscheinlich, dass dieselbe ein Chlorpyridin ist, und die Vff. nennen sie deshalb vorläufig *Isochlorpyridin.*

Auch durch Einwirkung von Chloroform auf die Kaliumverbindung des Homopyrrols (Methylpyrrol) wurde eine chlorhaltige Base erhalten, welche wahrscheinlich ein Gemisch von Verbindungen der Formel $C_5H_3(CH_3)ClN$ ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1151—63. 23. [1.] Mai. Rom.)

G. L. Ciamician, Ueber Verbindungen aus der *Pyrrolreihe.* Der Vf. hat vor einiger Zeit die Vermuthung ausgesprochen, dass das im Theeröle vorkommende *Homopyrrol* ein Gemenge von zwei Isomeren darstelle (**80.** 613). Die vorliegende Mittheilung ist dazu bestimmt, diesen Beweis zu liefern, indem gezeigt wird, dass durch Oxydation zwei isomere Carbonsäuren daraus entstehen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1053—58. 9. Mai. [19. April.] Rom.)

Henry B. Hill, Ueber das *Furfurol* und einige seiner Derivate. Darstellung des Furfurols durch trockne Destillation des Holzes, Mucobromsäure, Salze derselben, Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Acetylchlorid auf Mucobromsäure, Einwirkung von Brom auf dieselbe. (Amer. Chem. Journ. **3.** 33—51. März.)

Ad. Claus, *Cyankalium und Dichloressigsäureäther.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1066—70. 9. Mai. [16. April.] Freiburg i. B.)

Ad. Claus und **G. Lischke,** *Cyankalium und Chlorisocrotonsäureäther.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1089—93. 9. Mai. [25. April.] Freiburg i. B.)

P. Van Romburgh, Ueber die Producte der *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Akroleïn.* Durch Behandlung von Akroleïn mit Phosphorpentachlorid erhielten HÜBNER und GEUTHER ausser Allylidenchlorid zwei andere gechlorte Verbindungen, welche GEUTHER später genauer untersucht und identisch gefunden hat mit dem Dichlorglycid REBOUL's und dem gewöhnlichen Trichlorhydrin. Als der Vf. sich vor einiger Zeit mit der Darstellung von Allylidenchlorid beschäftigte, konnte er eine ziemlich grosse Menge dieser Nebenproducte sammeln, und da KRESTOWNIKOFF eine neue Ansicht über die Structur derselben ausgesprochen hat, so unterwarf er sie einer eingehenden Prüfung.

Zuerst untersuchte er die über 120° siedenden Producte und konnte nach einer Reihe von Destillationen eine reichliche Menge einer zwischen 109 und 110° (corr.) siedenden Flüssigkeit sammeln, welche die gleiche Zusammensetzung hat wie das Allylidenchlorid und identisch mit dem β-Chlorallylchlorid (Siedep. 107°, FRIEDEL und SILVA) ist. HARTENSTEIN hat eine Flüssigkeit von der gleichen Zusammensetzung dargestellt, CH_2—Cl.C—CH_2Cl. (Siedep. 109°). Um die Structur des bei 109—110° siedenden Körpers zu finden, ging Vf. von folgenden Erwägungen aus. Wenn die Formel so ist, wie sie FRIEDEL und SILVA annehmen, nämlich CH_2Cl—CH=CHCl, so muss durch Einwirkung von Chlor ein Tetrachlorpropan, CH_2Cl—CHCl—$CHCl_2$, entstehen, während, wenn die Annahme HARTENSTEIN's richtig ist, ein Tetrachlorpropan von der Zusammensetzung CH_2Cl—CCl_2—CH_2Cl entstehen müsste. Die erste dieser gechlorten Verbindungen muss identisch mit derjenigen sein, welche sich wahrscheinlich durch Einwirkung von Chlor auf Allylidenchlorid bilden könnte, die zweite mit derjenigen, welche von dem α-Chlorallylchlorid (Dichlorglycid) derivirt. Nach GEUTHER entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf Allylidenchlorid weisse Krystalle, wahrscheinlich C_2Cl_6. Unter den Umständen, unter denen der Vf. arbeitete, bildeten sich diese Krystalle nicht, denn es wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche die Zusammensetzung eines Tetrachlorpropans besass, bei 179 bis 180° siedete und das spec. Gew. 1,521 bei 15° hatte. Das bei 109—110° siedende Nebenproduct absorbirt energisch Chlor und liefert ein Tetrachlorpropan, welches bei 179—180° siedet; Dichte 1,522 bei 15°. Hiernach scheinen beide Körper identisch zu sein, wonach man annehmen muss, dass das zwischen 109—110° siedende Product in der That das β-Chlorallylchlorid ist. Nichtsdestoweniger erschien es nöthig, dieses Tetrachlorid mit demjenigen zu vergleichen, welches HARTENSTEIN erhielt und dessen Siedep. gleich 171° angegeben wird. Das Resultat dieser Versuche ist eine bei 180° C. (corr.) siedende Flüssigkeit von dem spec. Gew. 1,522, identisch mit dem Tetrachlorpropan, welches von dem Allylidenchlorid und dem β-Chlorallylchlorid derivirt. Die Ansicht HARTENSTEIN's, nach welcher diesem Tetrachlorid die Formel CH_2Cl—CCl_2—CH_2Cl zukommt, muss also zurückgewiesen werden.

Um sich völlig von der Abwesenheit von Dichlorglycid (α-Chlorallylchlorid) unter den durch Einwirkung von PCl_5 auf Akroleïn erhaltenen Chloriden zu überzeugen, stellte Vf. noch den folgenden Versuch an. In die zwischen 90 und 102° siedenden Fractionen, deren Gewicht im Ganzen 11 g (d. h. 1 p. c. der überhaupt gebildeten Chloride) betrug, wurde ein Chlorstrom eingeleitet, das Product zeigte den Siedep. 180°, während sich keine Spur des bei 165° siedenden Tetrachlorides fand, was doch der Fall hätte sein müssen, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit α-Chlorallylchlorid enthalten hätte.

Die Chloride mit höherem Siedepunkte, welche durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt worden waren, unterwarf man einer lange fortgesetzten und sorgfältigen Fractionirung, und erhielt auf diesem Wege eine zwischen 146 und 148° siedende Flüssigkeit, deren Chlorbestimmung noch ein wenig niedriger ausfiel, als $C_3H_5Cl_3$ entspricht. Nach GEUTHER ist das fragliche Product das normale Trichlorhydrin, gemischt mit einer kleinen Menge Dichlorglycid. Um die Flüssigkeit von einem etwas tiefer siedenden Körper zu befreien, wurde sie mit trocknem Chlor behandelt; hiernach ging fast alles zwischen 145 und 150° über, und nach einigen Destillationen erhielt man ein bei 146—148° siedendes Product, dessen Analyse genau der Formel $C_3H_5Cl_3$ genügte. Das spec. Gewicht wurde = 1,362 bei 15° gefunden, das des Trichlorhydrins, welches bei 158° siedet, ist 1,39. Hiernach scheint ein Isomeres des Trichlorhydrins vorzuliegen, wahrscheinlich CH_2Cl—CH_2—$CHCl_2$. Hierüber könnte vielleicht durch die Einwirkung von Kalilauge entschieden werden, denn wenn die Formel so ist, so müsste sich dabei Allylidenchlorid und β-Chlorallylchlorid bilden, und da die Chloratome, wenn 2 oder 3 an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, gegenüber verschiedenen Agentien, einen grossen Widerstand zeigen, so ist wohl anzunehmen, dass das Allylidenchlorid als Hauptproduct der Reaction auftreten würde. Der Versuch bestätigte diese Annahme, denn man erhielt eine bei 85° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_4Cl_2$, und überdies noch ein wenig β-Chlorallylchlorid, welche bei der Behandlung mit Chlor, Tetrachlorpropan (Siedep. 180°) lieferten. Die Einwirkung von Kali verlief also gerade so, wie man es von einer Verbindung von der Zusammensetzung CH_2Cl—CH_2—$CHCl_2$ (β-Chlorpropylidenchlorid) erwarten durfte. Trotzdem dachte Vf., dass es von Interesse wäre, der Vergleichung halber auf synthetischem Wege das β-Chlorpropylidenchlorid darzustellen. Allylidenchlorid verbindet sich nicht mit trocknem Chlorwasserstoff, und wenn man es mehrere Stunden lang auf 100° mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Chlorwasserstoff erhitzt, so erhält man β-Chlorallylchlorid. Man könnte annehmen, dass eine molekulare Umlagerung der Atome stattgefunden hat. Als der Vf. das Chlorhydrat des Akroleïns, welches nach KRESTOWNIKOFF β-Chlorpropylaldehyd ist, mit PCl_5 behandelte, erhielt er ein Trichlorpropan, welches mit dem oben beschriebenen identisch ist. G. glaubte, bei dieser Reaction normales Trichlorhydrin erhalten

zu haben. Mit Kalilauge behandelt, lieferte dieser Körper Allylidenchlorid. Diese Versuche zeigen mit genügender Sicherheit, dass das bei 148° siedende Trichlorpropan die Formel $CH_2Cl-CH_2-CHCl_2$ hat und geben eine neue Stütze für die Ansicht KRESTOWNIKOFF's, welcher das Akroleïnchlorhydrat als β-Chlorpropylaldehyd ansieht. (C. r. **92.** 1110—1113. [9.*] Mai.)

A. Pinner, Die *Condensation des Acetons.* I. Mittheil. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1070 bis 1080. 9. Mai. [25. April.] Berlin.)

A. Crum-Brown und **A. Blaikie,** Zur Kenntniss der *Trimethylsulfinsalze.* (Journ. prakt. Chem. **23.** 395—401. 16. April; C.-Bl. 1879. 227.)

Franchimont, Ueber die *Acetylderivate der Cellulose.* Durch Behandlung der Cellulose (schwedisches Filtrirpapier) mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure erhielt Vf. ausser dem früher beschriebenen krystallisirten Körper noch zwei andere Körper. Der eine bildet ein sehr weisses Pulver, welches sich nur wenig in gewöhnlichem siedendem Alkohol, aber ziemlich leicht in siedendem Amylalkohol löst, woraus er sich beim Abkühlen abscheidet. Er löst sich leicht in Essigsäure und wird durch Wasser als Pulver daraus gefällt. Ebenfalls löst er sich leicht in Nitrobenzol, und wenn die Lösung in der Wärme in ziemlich concentrirtem Zustande hergestellt war, so scheidet sie beim Erkalten den Körper theilweise wieder aus. Die Elementaranalyse ergab: 49,12 C, 5,42 H, und eine zweite 49,21 C und 5,57 H, die Essigsäurebestimmung 62,2 und 62,5. Der Vf. leitet aus diesen Zahlen keine Formel ab. Der Körper schmilzt bei ungefähr 232°, wie es scheint unter Zersetzung; mit warmem Barytwasser giebt er weisse, in Alkalien und verdünnten Säuren unlösliche, in ammoniakalischem Kupferoxyd dagegen lösliche Flocken. Letztere Lösung scheidet auf Zusatz von verdünnten Säuren weisse Flocken aus. — Der zweite Körper ist in Amylalkohol nicht löslich, wohl aber in siedender Essigsäure, womit er eine sehr dicke gelatinöse Flüssigkeit, die sich schwer filtriren lässt, giebt. Durch Wasser wird er daraus in gallertartigem Zustande wieder abgeschieden. In heissem Nitrobenzol löst er sich gleichfalls und giebt selbst mit einem sehr grossen Ueberschusse des Lösungsmittels beim Abkühlen eine transparente Gallerte.

Der Schmelzpunkt konnte nicht genau beobachtet werden, da sich der Körper bei höherer Temperatur bald schwärzt. Diese Eigenschaft wurde bei der Acetylcellulose, die mittels Essigsäureanhydrid und Chlorzink dargestellt war, wieder gefunden. Diese zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung 50,13 C, 5,96 H und 60,39 Essigsäure. Ebenso verhielt sich das nach der Methode von SCHÜTZENBERGER dargestellte Präparat. (C. r. **92.** 1053—54. [2. Mai.])

A. Pinner und **W. Schaumann,** Ueber die *Einwirkung von Salzsäuregas auf Senföle und Rhodanäther* bei Gegenwart von absolutem Alkohol. Hierbei tritt eine Spaltung des Moleküls ein und es werden dieselben Verbindungen gebildet, wie bei der Einwirkung von wässeriger Salzsäure. Phenylsenföl giebt Anilin, Rhodansenföl, geschwefeltes Urethan, $CO{<}^{NH_2}_{SC_2H_5}$, identisch mit dem von SALOMON durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Carbonylsulfäthylchlorid, $COCl.SC_2H_5$, gewonnenen Producte, und isomer mit dem bei 38° schmelzenden Xanthogenamid, $CS{<}^{NH_2}_{SC_2H_5}$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1082—83. 9. Mai. [30. April.] Berlin.)

E. Mulder, Einwirkung von *Brom auf Uramyl.* Hierdurch hat der Vf. eine Verbindung erhalten, welche nach ihrer Bereitung, Zusammensetzung und Eigenschaften, und zu gleicher Zeit auch nach der bei der Reaction gebildeten Menge wahrscheinlich *Monobromamidobarbitursäure*,

$$CO{<}^{NH-CO}_{NH-CO}{>}CH-NHBr,$$

ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1060—61. 9. Mai. [20. April.] Utrecht.)

P. Jannasch und **C. Stünkel,** *Mittheilungen über das Zusammenkrystallisiren von α- und β-Dinitroparaxylol.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1146—55. 23. [7.] Mai. Göttingen.)

Rich. Meyer und **Heinr. Boner,** Oxydation der *Isocymolsulfosäure durch Kaliumpermanganat.* Hierbei entsteht dasselbe Product, welches R. MEYER und A. BAUR durch Oxydation der Cymolsulfosäure erhielt, nämlich Oxypropylsulfobenzoësäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1135—39. 23. [4.] Mai. Chur.)

M. Nencki und **N. Sieber,** Ueber die *Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen.* 2. Mittheil. (S. 331). Um eine Systematik in die Nomenclatur der aus Fettsäuren und Phenolen erhaltenen Verbindungen einzuführen, nennen die Vff. das bereits aus Resorcin und Essigsäure erhaltene Keton: Resacetophenon, das entsprechende Derivat des Hydrochinons Chinacetophenon, das des Brenzcatechins Catechinacetophenon und das des Pyrogallols Gallacetophenon. Sie vervollständigen die über diese

Körper in der ersten Mittheilung gemachten Angaben: aus Nitroresacetophenon wurde durch Zinn und Salzsäure das salzsaure Amidoresacetophenon, $C_6H_2(NH_2)(OH)_2(C_2H_3O)HCl$, erhalten. Das Gallacetophenon entsteht durch Erhitzen auf 145—150° von 1 Thl. Pyrogallol mit 1,5 Thln. Chlorzink, das zuvor in 1,5 Thln. Eisessig gelöst war.

Durch Erhitzen von 1 Gewthl. Resorcin, 2 Gewthln. Eisessig und 3 Gewthln. Chlorzink am Rückflusskühler wird ein grünliches, metallisch glänzendes Harz erhalten, welches man in warmem Alkohol löst und in viel Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugesetzt worden, hineinfiltrirt. Ein Theil des Farbstoffes scheidet sich hierbei harzig ab; das Filtrat hiervon, mit Ammoniak fast neutralisirt, giebt einen gelbrothen Niederschlag, der ein Gemenge zweier Farbstoffe ist, *Acetfluoresceïn* und *Resaceteïn*, deren Trennung durch Alkohol gelingt. Sie sind stickstofffrei und lösen sich sowohl in Alkalien, als auch in Säuren; mit letzteren geben sie ziemlich beständige, gut krystallisirte Salze. Dem Resaceteïn kommt die empirische Formel $C_{16}H_{12}O_4$ zu, und dem Acetfluoresceïn $C_{24}H_{18}O_5$. Hiernach ist der Verlauf der Reaction zwischen Resorcin und Essigsäure beim Erhitzen mit Chlorzink folgender:

1. $C_2H_4O_2 + C_6H_6O_2 = C_8H_8O_3 + H_2O$
Essigsäure Resorcin Resacetophenon.

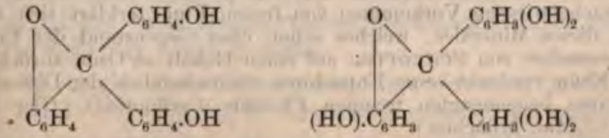
2. $(C_8H_8O_3)_2 = C_{16}H_{12}O_4 + 2H_2O$
Resacetophenon Resaceteïn.

3. $(C_8H_8O_3)_3 = C_{24}H_{18}O_5 + 3H_2O + O.$
Resacetophenon Acetfluoresceïn.

Wenn Gallacetophenon, mit Chlorzink erhitzt, sich gleich dem Resacetophenon verhält, so wird das entstandene Product die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$, d. h. die gleiche wie das *Hämateïn* haben müssen. In Wirklichkeit entsteht durch Erhitzen von Gallacetophenon mit Chlorzink und Essigsäure ein Farbstoff, der sich mit schön violetrother Farbe in Alkalien löst, aber allem Anscheine nach kein Hämateïn ist. Ebenso könnte durch Erhitzen von Gall- und Resacetophenon mit Essigsäure und Chlorzink ein Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_5$, d. h. eine dem Brasileïn isomere Verbindung entstehen. Durch Erhitzen von Phenol mit Eisessig und Chlorzink in Verhältnissen, wie sie zur Darstellung der beschriebenen Oxyketone angewendet wurden, ist es den Vffn. nicht gelungen, das Oxyacetophenon darzustellen. Als sie aber 1 Gewthl. Phenol mit 2 Gewthln. Eisessig und 3 Gewthln. Chlorzink zum Sieden erhitzten, konnten sie aus der Schmelze einen amorphen, im trocknen Zustande schön rothen Farbstoff isoliren, welcher sich in Säuren mit gelblicher, in Alkalien mit schön himbeerrother Farbe löst und der durch seine Unbeständigkeit und Veränderlichkeit der Farbennuance lebhaft an die Blumenfarbstoffe erinnert. Seine Elementaranalyse ergab Zahlen, welche annähernd der Formel $C_{16}H_{12}O_2$ entsprechen. Die Vff. sind mit der Untersuchung dieses, sowie des aus dem Gallacetophenon entstehenden Farbstoffes beschäftigt. (Journ. prakt. Chem. **23**. 537—46. 19. Mai.)

M. Nencki und **W. Schmid**, Ueber die *Verbindungen der ein- und zweibasischen Fettsäuren mit Phenolen.* 3. Mittheilung. *Chinacetophenon.* Dieser Körper wird durch Erhitzen von 1 Gewthl. Hydrochinon mit 1,5 Gewthln. Eisessig und 1,5 Gewthln. Chlorzink auf 140—145° erhalten. Seine Formel ist $C_8H_8O_3$, Schmelzp. 202°, in Alkohol und Aether leicht löslich, wenig in kaltem Wasser, gut in heissem, in Alkalien mit hellgelber Farbe.

Resaurin. In der ersten Abhandlung erwähnten Nencki und Sieber, dass Resorcin mit Ameisensäure und Chlorzink eine rothe amorphe Substanz giebt. Die Vff. fanden, dass diese in reichlichster Menge entsteht, wenn 1 Gewthl. Ameisensäure mit 2 Gewthln. Resorcin und 2 Gewthln. Chlorzink auf 140—145° erhitzt werden. Die Substanz ist in reinem Zustande ein hellziegelrothes, stark hygroskopisches Pulver von der Formel $C_{19}H_{14}O_6$. Sie steht zu dem Aurin in folgender Beziehung:



Allem Anscheine nach ist das Resorcin derselbe Körper, welchen Claus und Andreae

(**77.** 599) durch Erhitzen von Resorcin und Oxalsäure auf 200° erhielten und den sie als *Diresorcinketon* bezeichneten.

Durch diese Versuche veranlasst, unterwarfen die Vff. Phenol der Einwirkung von Ameisensäure und Chlorzink unter gleichen Bedingungen. Sie erhielten ein Product, dessen Zusammensetzung zwar nicht mit der Formel des Aurins genau übereinstimmte, dessen Eigenschaften und Verhalten aber kaum einen Zweifel übrig lassen, dass es in reinem Zustande mit dem Aurin identisch sein wird.

Schliesslich bemerken die Vff., dass Orcin mit Ameisensäure und Chlorzink sich ähnlich verhält und dass aus der Schmelze ein neues krystallinisches Product isolirt werden konnte. (Journ. prakt. Chem. **23.** 546—50. 19. Mai. Bern.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Loir, Ueber die *Krystallisation der Alaune.* Vf. hat die, schon von Anderen wiederholt beobachtete Thatsache, dass zerbrochene Krystalle in gesättigten Lösungen wieder ergänzt werden, durch neue Versuche bestätigt, und zwar in interessanter Weise dadurch, dass er Alaunkrystalle, denen die Spitzen abgebrochen waren, in Chromalaunlösung legte. Hier zeigt sich, dass zuerst die Krystalle wieder in oktaëdrischer Gestalt hergestellt werden, ehe die Flächen zu wachsen beginnen. Man erhielt also schwarze Krystalle mit dunklen Ecken, erst nachdem dies geschehen, begann das Wachsen der Flächen. Ferner ist bekannt, dass der gewöhnliche Alaun, der sonst in Oktaëdern krystallisirt, aus Lösungen, die eine hinreichende Menge von Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat enthalten, in Form von Würfeln abgeschieden wird, und dass diese Würfel in einer gewöhnlichen Alaunlösung wachsen, indem sie zugleich Würfel- und Oktaëderflächen zeigen. Umgekehrt kann man auch Krystalle derselben Gestalt erhalten, wenn man Oktaëder in einer Lösung, die cubische Krystalle giebt, wachsen lässt. Was wird nun geschehen, wenn man in eine gesättigte Alaunlösung einen oktaëdrischen und einen cubischen Krystall legt, gleichviel, ob von gewöhnlichem oder Chromalaun? Nach dem oben Gesagten lässt sich das voraussehen. Der Würfel kann als ein an seinen 6 Spitzen stark beschädigtes Oktaëder angesehen werden, und es wird daher zunächst die Reparatur dieser Spitzen beginnen; aus diesem Grunde muss das Wachsthum des Würfels rascher erfolgen, als das des Oktaëders, seine Gewichtszunahme muss in gleicher Zeit beträchtlicher sein. Dies hat sich durch viele Versuche bestätigt, von denen Vf. nur zwei citirt. Ein cubischer Krystall wog 0,15 g, der oktaëdrische 1,4 g. Beide lagen gleich lange in einer Lösung von oktaëdrischem Alaun; darnach wog der cubische Krystall 0,46 g, hatte also sein Gewicht verdreifacht; der oktaëdrische wog dagegen nur 1,8 g, sein Gewicht hatte sich nur um $^1/_3$ vermehrt. Bei einem anderen Versuche wog ein cubischer Krystall 3,1 g, ein oktaëdrischer 0,25 g. Nach Ablauf von 6 Wochen wog der erste 10,2 g, der andere 0,31 g. Aehnliche Resultate erhielt man, wenn man in eine Lösung, welche cubische Krystalle giebt, einen cubischen und einen oktaëdrischen Krystall legt. Hier wächst letzterer schneller. Bei diesem Versuche hängt die Gewichtsvermehrung von der relativen Grösse der Krystalle, der Dauer des Versuches und von äusseren Bedingungen ab. Legt man einen cubo-oktaëdrischen Krystall von gewöhnlichem Alaun in eine Chromalaunlösung und beobachtet denselben von Zeit zu Zeit, so sieht man nicht ohne Ueberraschung, dass auf allen Würfelflächen eine Ablagerung von Chromalaun stattgefunden hat, welche bis zu der Dicke von mehreren Centimetern gehen kann, während die Flächen, welche denen des ursprünglichen Oktaëders entsprechen, noch vollkommen farblos sind. Nach längerer Dauer bedecken sich alle Flächen mit Chromalaun, doch zeigen diese selbstverständlich verschiedene Dicke. Man erhält schliesslich ein Cubo-Oktaëder von Chromalaun mit einem centralen Kerne von gewöhnlichem. Endlich, wenn man den Versuch immer noch länger fortsetzt, erhält man zuletzt ein reguläres Oktaëder von Chromalaun. (C. r. **92.** 1166—69. [16.*] Mai.)

Oscar Loew, *Freies Fluor im Flussspathe von Wölsendorf.* Verf. verrieb grössere Mengen des gepulverten Minerales mit ammoniakhaltigem Wasser, dampfte die Lösung mit etwas Natriumcarbonat ein und übergoss sie in der Platinschale mit conc. Schwefelsäure, wodurch eine deutliche Corrosion einer Glasplatte bewirkt werden konnte. Durch das hierdurch nachgewiesene Vorkommen von freiem Fluor erklärt sich das eigenthümliche Verhalten dieses Minerales, welches schon öfter Gegenstand der Untersuchung gewesen und insbesondere von SCHRÖTTER auf einen Gehalt an Ozon zurückgeführt worden ist. Das freie Fluor verdankt seine Entstehung wahrscheinlich der Dissociation einer geringen Menge eines beigemengten fremden Fluorids (Cerfluorid?). (Ber. Chem. Ges. **14.** 1144—46. 23. [4.] Mai. München.)

Th. Petersen, Untersuchungen über die *Grünsteine.* Forts. von 1873. S. 25. III. *Zur Kenntniss des Melaphyrs.* Porphyrartiger Melaphyr vom Gran Mulatto. Aphaniti-

scher Melaphyr vom Gran Mulatto. Plagioklas aus dem hornblendeführenden Melaphyr des Monte Mulatto. (Journ. prakt. Chem. **23.** 402—11. 16. April.)

H. Fleck, Die *Bestandtheile des Wassers vom todten Meere.* Der Vf. erhielt eine Probe dieses Wassers von WINCKEL, welcher dieses selbst geschöpft hatte: die Flüssigkeit besass das spec. Gewicht von 1,1861 bei 15°, reagirte neutral, enthielt weder freie noch gebundene Kohlensäure, war schwach getrübt und schied nach längerer Ruhe einen höchst geringen Bodensatz ab, welcher Pflanzenzellenreste, aber keine Infusorien enthielt. Die quantitative Analyse ergab:

	in 1 kg	in 1 l
Chlorkalium	14,250 g	16,900 g
Chlornatrium	62,438	74,051
Bromnatrium	4,236	5,024
Chlormagnesium . . .	108,015	128,105
Chlorcalcium	29,811	35,355
Schwefelsaurer Kalk . .	1,021	1,211
	219,771 g	260,646 g.

Ausserdem wurden quantitativ in nicht bestimmbarer Menge nachgewiesen: Ammoniak, Kieselsäure und Eisenoxyd. Die Art und Menge der gelösten Bestandtheile des Wassers lassen kaum einen Zweifel darüber, dass das todte Meer, welches vom Jordan durchflossen und von diesem hauptsächlich gespeist wird, seinen Salzgehalt einem Steinsalzlager, und zwar jedenfalls zunächst den magnesiareichen oberen Schichten desselben, vielleicht den Abraumsalzen ähnlichen Salzgemischen, verdankt. (Rep. anal. Chem. **1.** 145—46. Mitte Mai. Dresden.)

Ueber eine Methode, die Permeabilität des Bodens für Luft optisch zu demonstriren,

von

J. SOYKA.

Die Porosität des Bodens, sowie die Permeabilität desselben für Luft, resp. Gase hat in neuerer Zeit grössere Bedeutung gewonnen; sowohl von Seite der Agriculturphysik und -Chemie, als auch von Seite der Hygiene hat man derselben sein Augenmerk zugewendet. Es haben sich auch interessante Beziehungen zwischen derselben und den wichtigsten Vorgängen im Boden herausgestellt. So steht sowohl die Bildung der Kohlensäure (WOLLNY), als auch die der Salpetersäure (SOYKA), besonders nach ihrer quantitativen Seite im innigen Zusammenhange mit dem verschiedenen Porenvolum und der verschiedenen Grösse der Poren. Auch die Verdunstung vom Boden aus (NESSLER, JOHNSON) wird durch die Porenbeschaffenheit beeinflusst; die Permeabilität des Bodens für Wasser (A. MAYER, V. KLENZE), und die Wärmeleitungsfähigkeit steht zu dieser Eigenschaft in Beziehung (V. LITTROW, POTT), und viele epidemische Krankheiten, wie Cholera, Typhus sind in ihrer Ausbreitung von diesem Factor abhängig (V. PETTENKOFER). Es wird deshalb in Vorlesungen mit Recht ein Gewicht darauf gelegt, diese Eigenschaft des Bodens zur Anschauung zu bringen, und sei hier eine Methode der objectiven Demonstration dargelegt, die einen ebenso raschen als klaren Einblick zum Theil auch in die quantitative Seite der Frage gestattet.

A. MAYER hat bereits darauf hingewiesen, dass die wesentlichen Unterschiede in der Porosität des Bodens weniger in der Gesammtmenge der vorhandenen Poren (Porenvolum nach RENK) bestehen, als vielmehr in der Grösse, der Weite dieser einzelnen *Poren, und dass hiervon* wesentlich die wasserfassende Kraft des Bod

abhängt; je kleiner die einzelnen Porenräume werden, je grösser die Anzahl der capillaren Räume wird, bei sonst gleich bleibendem Porenvolum, d. h. Gesammtvolum der Poren, desto mehr Wasser wird zurückgehalten. Aber auch die Leichtigkeit, mit der die Luft sich in diesen Poren bewegt, die Permeabilität des Bodens, hängt hauptsächlich von der Beschaffenheit der Poren, ihrer Weite ab, und diese natürlich wieder von der Grösse und Configuration der einzelnen Partikelchen. Renk hat Versuche angestellt mit Münchener Kiesboden, von dem mittels des Knop'schen Siebsatzes folgende 6 Sorten verschiedener Korngrösse gewonnen wurden:

Grobkies	Durchmesser des einzelnen Kornes grösser als	7 mm
Mittelkies	„ „ „ „ kleiner „	7 „
Feinkies	„ „ „ „ „ „	4 „
Grobsand	„ „ „ „ „ „	2 „
Mittelsand	„ „ „ „ „ „	1 „
Feinsand	„ „ „ „ „ „	$^1/_3$—$^1/_4$ mm.

Den Ausdruck für die Permeabilität dieser Sorten fand Renk in der Menge Luft, die zu gleicher Zeit bei einem gewissen Drucke durch den Boden hindurch getrieben werden konnte. Seine Versuche ergaben:

Material	Porenvolum	Druck in mm Wasser	Geförderte Luftmenge (Liter in der Secunde)
Mittelkies	37,9 p. c.	20	15,54
Feinkies	37,9 „	40	14,04
Grobsand	37,9 „	40	2,33
Mittelsand	55,5 „	150	0,84
Feinsand	55,5 „	150	0,01

Man kann nun schon an der Gasuhr, indem man die Bewegung des Zeigers verfolgt, aus der jeweiligen Schnelligkeit dieser Bewegung die Luftgeschwindigkeit und damit auch die Permeabilität beurtheilen.

Wenn man jedoch anstatt der Luft Leuchtgas durch den Boden hindurchleitet und zwar derart, dass das Gas nach dem Austritte aus dem Boden gesammelt und entzündet wird, so gewinnt man damit einen raschen Ueberblick über diese Verhältnisse.

Je permeabler der Boden für Luft ist, desto mehr Gas wird in der gleichen Zeit hindurchtreten, und desto grösser und leuchtender wird also — bis zu einer gewissen Grenze — die Flamme ausfallen.

Um dies zu demonstriren, wurden Glasröhren benutzt ca. 22 cm hoch, 3,5 cm im Durchmesser haltend, unten in eine Spitze auslaufend.

Auf ein kleines Drahtnetz, das an den Boden der Glasröhre gebracht war, um das Verstopfen der Röhrenspitze durch Bodenpartikelchen zu verhüten, wurde dann der Boden eingeschüttet und möglichst festgestampft. Das Volum des Bodens (sammt den Poren) betrug in jedem Falle 150 ccm. Nun wurden sämmtliche Rohre mit Kautschuckstopfen, die ein oben spitz ausgezogenes Glasrohr enthielten, verschlossen. Die Spitze dieses Glasrohres hatte in allen Fällen einen Durchmesser von 2 mm.

Der Boden, der zu diesen Versuchen verwendet wurde, war der bereits oben erwähnte Münchener Kies, und zwar: Mittelkies, Feinkies, Grobsand; der Mittelsand wurde noch durch ein besonderes Sieb in zwei Sorten gelegt, den wir Mittelsand a und Mittelsand b nennen wollen.

Wir haben also folgende Korngrössen:

Röhre I.	Mittelkies	Durchmesser kleiner als	7 mm
„ II.	Feinkies	„ „ „	4 „.
„ III.	Grobsand	„ „ „	2 „
„ IV.	Mittelsand a	„ „ „	1 „
„ V.	Mittelsand b	„ „ „	$^1/_2$, grösser als $^1/_3$ mm.

Nun wurde von einem Gashahne durch Abzweigung (aber mit steter Rücksicht darauf, dass der Durchmesser der zu den einzelnen Röhren führenden Schläuche stets der gleiche sei) eine Zuleitung zu den einzelnen Röhren eröffnet.

Die Differenz zeigte sich bereits bei dem Entzünden des Gases.

Während an Röhre I, II und III das Gas sich sofort entzündete, dauerte es bei IV eine geraume Zeit, und noch länger bei V, da dort die Luft nur langsam durch das Gas verdrängt wurde; es ist deshalb bei diesen zwei letzten Röhren das Gas nur mit Vorsicht zu entzünden, da auch explosive Mischungen von Gas und Luft auftreten können. Man soll jedenfalls so lange warten, bis an den Mündungen deutlich und durch einige Zeit Gasgeruch zu verspüren ist. An den beiden letzten Röhren brennt auch das Gas längere Zeit mit nicht leuchtender blauer Flamme, so lange eben noch Luft beigemengt ist. Wenn nun auf diese Weise an allen Röhren das Gas entzündet ist, so sieht man, dass die Flammen verschiedene Grössen besitzen, entsprechend der Grösse des Kornes und entsprechend der Grösse der Poren.

Bei einem Gasdrucke von 19 mm und bei nicht ganz geöffnetem Hahne fand sich folgendes Verhältniss:

Columne 1.	Columne 2.	Columne 3. Höhe der Flamme	Columne 4. Gasdruck
Röhre I.	Mittelkies	110 mm	4
„ II.	Feinkies	66 „	6,5
„ III.	Grobsand	15 „	11,5
„ IV.	Mittelsand a	4 „	14
„ V.	Mittelsand b	2 „	15,5

Die Differenzen sind also höchst bedeutend, weit bedeutender, als sie sich z. B. an dem Manometer ausprägen.

Mittels einer seitlichen Abzweigung von dem Gaszuleitungsrohre wurde, wie in Columne 4 dargestellt ist, an einem Manometer auch der Widerstand gemessen, den der Boden dem Durchtritte des Gases entgegensetzt. Wäre der Widerstand gleich Null, so würde am Manometer gar kein Ausschlag entstehen, das Gas würde unbehindert in der Luft entweichen, und in dem seitlich angebrachten Manometer die Flüssigkeit nicht in die Höhe drücken; je grösser aber der Widerstand in dem Boden ist, den das Gas ja nur durch einen gewissen Druck überwinden kann, desto höher wird die Flüssigkeit im Manometer-Rohre in die Höhe getrieben.

Diese Zahlen müssen nun in umgekehrter Reihenfolge sich präsentiren als die in Columne 3, da ja, je grösser der Widerstand, desto geringer die Menge des durchtretenden Gases und desto niedriger die Flamme ist.

Selbstverständlich soll diese Methode keinen Anspruch auf eine exacte quantitative Messung der Permeabilität machen, aber als Demonstrationsmethode für Vorlesungen dürfte sie sich, wie ich aus eigener Erfahrung bereits mittheilen kann,

wohl sehr empfehlen. (Sep.-Abdr. aus den Forschungen auf dem Gebiete der Agriculturphysik; vom Vf. übersandt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber **Ferro-Silicium** von Biermann. Die Blasen im Stahle rühren, wie jetzt zweifellos bekannt ist, von Kohlenoxydgas her, welches durch die Einwirkung von Oxyden des Eisens auf den Kohlenstoff des flüssigen Stahls entsteht und durch das Erstarren des Metalls am Entweichen verhindert wird. Es ist vorläufig einerlei, ob man sich diese Kohlenoxyd-Blasen fortwährend entstehend und entweichend oder absorbirt und im Momente des Erstarrens entweichen wollend denkt. Für die erstere Annahme spricht der Umstand, dass ein hitzig und dünnflüssig geschmolzener Stahl weniger Blasen nach dem Erstarren zeigt, als ein dickflüssiger von gleicher Härte und Zusammensetzung. Die innerhalb dieses Gussblockes befindlichen Blasen sind silberweiss und schaden in Stahlblöcken, welche geschmiedet werden, wenig, weil sie zusammenschweissen; höchstens entstehen dadurch Blind- oder Blendrisse, welche beim Abdrehen der Schmiedestücke sichtbar werden. Die mit der äusseren Luft in Verbindung stehenden Blasen sind allemal oxydirt und geben Veranlassung zu Oberflächenfehlern (wirklichen Rissen). Wenn somit schon bei Stahlblöcken, welche später geschmiedet werden, die Blasen störend sind, so ist dies in weit höherem Maasse der Fall bei Gussstücken (Façonguss), welche keiner weiteren Schmiedung unterliegen. Wenn derartige Stücke durchaus haltbar und widerstandsfähig sein sollen, so müssen sie absolut dicht und blasenfrei sein. Es ist jetzt klar erwiesen, dass vollständig blasenfreie Produkte durch Zusatz eines sehr siliciumreichen Eisens ganz kurz vor dem Giessen erzeugt werden, und deshalb sind dieselben hoch gekohlt. Die chemische Analyse hat Produkte unter Siliciumzusatz stets Silicium haltend bestätigt.

Es ist bekannt, dass die Verbrennung des Siliciums im Anfange der Charge stattfindet. Es erscheint da keine Flamme, sondern vielmehr eine Garbe von leuchtenden Funken; die für alle Flamme charakteristische Natrium-Linie ist nicht zu sehen, und so lange noch Silicium vorhanden ist, wird kein Kohlenoxyd gebildet; das Silicium zerlegt das Kohlenoxyd, oder was dasselbe ist, verhindert seine Bildung, wenn daher Blasen mit Kohlenoxyd angefüllt sind, so werden dieselben durch den Zusatz von Silicium zum Verschwinden gebracht ($Si + 2CO = SiO_2 + 2C$). Der Kohlenstoff wird abgeschieden und im Stahl aufgelöst, und Kieselsäure wird gebildet. Die Erfahrung zeigt, dass Stahl, welcher auf diese Weise behandelt wird, im Allgemeinen ohne Blasen ist.

Um diese Theorie zu erproben, kann folgendes Experiment angestellt werden. In einem Siemens-Martin-Ofen wird ein Silicium haltendes Eisen, Ferro-Silicium, eingeschmolzen und dieses durch allmäliges Einschmelzen von Eisen und Stahl entkohlt. In kurzen Zwischenräumen werden Proben genommen. Zuerst sind dieselben vollständig dicht, aber nach und nach werden sie blasig. Bei der chemischen Analyse findet man, dass die blasigen Proben durchaus kein Silicium-Metall enthalten, während die vorhergehenden dichten solches enthalten. Die auf diese Weise erhaltenen blasenfreien Produkte sind jedoch meistentheils von sehr geringer Qualität, selbst wenn sie, was gewöhnlich geschieht, lange ausgeglüht werden.

Die Ursachen dieser mangelhaften Qualität sind folgende: 1. Diese Stahle sind hochgekohlt, denn da das dazu verwendete Roheisen meist arm an Silicium ist, so ist man, um der Wirkung des Siliciums sicher zu sein, gezwungen, eine sehr grosse Quantität davon zu chargiren. — 2. Die Kieselsäure, welche sich durch die Reaction, bei welcher die Blasen zerstört werden, bildet, verbindet sich allerdings grösstentheils mit dem im Metallbad befindlichen Eisenoxyd; diese Schlacke ist jedoch streng flüssig, bleibt im Stahl und macht denselben pappig; sie vermindert ebenfalls seine Haltbarkeit und macht ihn beim Verarbeiten in der Wärme rissig und bröcklich. — 3. Es bleibt im Endprodukt ein Ueberschuss an Silicium, welcher, wenn er zu dem Ueberschuss an Kohlenstoff hinzukommt, die Qualität des Stahles sehr beeinträchtigt.

Der Einfluss des Siliciums auf Roheisen und Stahl war lange Zeit unbekannt, und es waren darüber sehr falsche Ansichten verbreitet gewesen. Der schlechte Ruf, in welchen das Silicium durch verschiedene Chemiker gekommen, entbehrt ganz entschieden jeder Begründung. Die Erzeugung dichten, ganz blasenfreien Stahles wird aber vervollkommnet, wenn zu dem Stahle ausser dem Silicium noch Mangan zugeführt wird. Das Silicium verhindert die Bildung von Blasen, indem es das Kohlenoxyd zerlegt, welches im Metall aufgelöst ist und während des Erstarrens zu entweichen sucht. Das Mangan reducirt das Eisenoxyd und verhindert die fernere Entwickelung von Gasen, welche durch die Reaction des Eisenoxydes auf den Kohlenstoff entstehen würden. *Bei der Zerlegung* des Kohlenoxyds durch Silicium wird Kieselsäure gebildet, danach ein Eisen*silicat; welches im Stahl* aufgelöst bleibt. Eine Zuführung von Mangan begünstigt oder veranlasst *die Bildung eines* Eisen-Mangan-Silicats, welches ungleich flüssiger ist als das Eisensilicat und in

die Schlacke übergeht. Es bleibt absolut nichts davon im Stahl aufgelöst, und dieser Punkt ist für alle Interessenten von der allergrössten Wichtigkeit. Chemische Analysen und Versuche haben klar dargelegt, dass Structurunterschiede zwischen zwei Stahlsorten (beide blasenfrei) bestehen, von denen die eine mit Silicium allein, die andere mit einer Legirung von Silicium und Mangan erzeugt waren. Die eine Stahlsorte liess ein Netzwerk von Eisen-Silicat zurück, welches die Form der ursprünglichen Stücke bewahrte, während der mittels Silicium und Mangan hergestellte Stahl gar keinen Rückstand hinterliess.

Silicium ertheilt dem Eisen dieselben Eigenschaften wie der Kohlenstoff, aber in bedeutend geringerem Maasse, man braucht also mit der Zuführung von Silicium nicht ängstlich zu sein. Es muss nur dafür gesorgt werden, dass nicht gleichzeitig ein erheblicher Kohlenstoff-Gehalt vorhanden ist, denn da sich die Eigenschaften und Einflüsse beider Körper potenziren, so sind sie unverträglich. Das Mangan wirkt durch seine grössere Verwandtschaft zum Sauerstoff reducirend auf die Eisenoxyde ein, das gebildete Manganoxydul wirkt zweifellos gerade wie das Eisenoxydul auf den im Metall befindlichen Kohlenstoff oxydirend ein und entwickelt Kohlenoxyd. Wendet man daher an Ende der Charge Mangan als Reductionsmittel an, so beseitigt man die Blasenbildung nicht, wohl aber die durch die Einmengung der Eisenoxyde im Metall entstandene Brüchigkeit, denn die Manganverbindungen scheinen wegen ihrer Leichtflüssigkeit nicht im Metall eingemengt zu bleiben, sondern in die Schlacke überzugehen. Das Silicium wirkt reducirend auf die Eisen- und Manganoxyde im Stahl ein, indem sich unter dem Einfluss prädisponirender Verwandtschaft Kieselsäure bildet, welche sich mit Eisen- und Manganoxydul zu Schlacken verbindet. Statt eines gasförmigen Körpess entsteht somit ein fester, dichter, porenfreier, welcher sich abscheidet. Ein gewisser möglichst niedrig zu haltender Antheil von Silicium gewährt das beste Schutzmittel gegen die nicht gewollte Oxydation des Kohlenstoffes und die damit verbundene Gas- und Blasenbildung. Die möglichst vollständige Vermeidung jeder Oxydation findet beim Tiegelschmelzen statt, und steht dasselbe deshalb, was Qualität und Blasenfreiheit der Güsse betrifft, obenan. Man erzielt ähnliche Resultate beim Siemens-Martin-Process, wenn man den schädlichen oxydirenden Einfluss zu beseitigen versteht. Man macht die vorzüglichsten Chargen bei einem Ofengange, bei welchem die äussere Oxydation durch die Flamme minimal ist, und nur ein ganz allmähliches Weichwerden des eingeschmolzenen Metalls stattfindet. Dabei erhält sich aus dem ursprünglichen Roheisenbade meistens eine kleine Quantität Silicium im Metall, genügend, um etwaige Oxyde zu entfernen und Blasenbildungen zu vermeiden, denn dass erst alles Silicium oxydirt sein müsse, ehe Kohlenstoff oxydirt wird, gilt nicht allgemein und namentlich nicht für Processe, bei welchen kein Frischen, sondern nur eine allmähliche Oxydation des Kohlenstoffes stattfindet.

Derartigen Chargen sind nur geringe Quantitäten von Reductionsmitteln, als Silicium und Mangan, zuzusetzen. Ist man aber gezwungen, den Schmelzprocess zu einem rascher oxydirenden zu gestalten, so ist es, um blasenfreien dichten Stahl zu bekommen, nothwendig, wieder Silicium einzuführen. (B.- u. H.-Z. **40.** 70—71. 25. Febr.)

Verfahren zur Entphosphorung des Eisens beim Bessemerprocess von den Rheinischen Stahlwerken in Ruhrort und dem Hörder Bergwerks- und Hüttenverein (D. P.). Diese Erfindung bezieht sich auf einen Process zur Entfernung von Phosphor aus phosphorhaltigem Roheisen bei der Flusseisenerzeugung in der Bessemer-Birne.

Bei Ausführung dieser Erfindung wird eine mit stark basischem Material (vorzugsweise mit den von THOMAS bereits in früheren Anmeldungen beschriebenen basischen Ziegeln) ausgekleidete Birne angewendet und eine stark erdbasische Schlacke erzeugt. (Diese Schlacke enthält zweckmässigerweise im Minimum 36 p. c. und am besten über 40 p. c. Kalk und Magnesia und 8—20 p. c. Kieselsäure); in Verbindung damit ist ein starkes Nachblasen nothwendig. Der Vorgang ist folgender:

Unmittelbar, bevor das Metall in die Birne einfliesst, wird eine Quantität Kalk (vorzugsweise magnesiahaltiger Kalk) oder eine Mischung von ungefähr 8 Theilen Kalk auf 1 Theil Eisenoxyd in die Birne geworfen. Diese Mischung kann durch Calciniren von Kalkstein und Erz zusammen, wie in Folgendem erklärt werden wird, hergestellt werden. Dieser erste basiche Zuschlag ist zweckmässigerweise nahezu im Gewichte gleich dem doppelten Betrag von dem in der Charge zusammen enthaltenen Silicium und Phosphor. Man bläst dann 6—10 Minuten oder eine erfahrungsmässig nothwendige Zeit um so viel Hitze zu geben, als für den Rest des Zuschlages genügt. Der Erfinder fand es vortheilhaft, zum Blasen grosse Düsenöffnungen von ungefähr 25 mm im Durchmesser zu verwenden. Die Birne wird nach dem ersten Blasen rasch gekippt und dann eine etwas kleinere Menge Basen, als zuerst zugefügt wurde (ungefähr zwei Drittel des ersten Betrages) hineingeworfen. Dieser Zuschlag besteht zweckmässigerweise aus einer Mi[illegible]
2—3 Theilen Kalk auf 1 Theil kieselsäurefreien Eisenoxydes, wie z. B. Roth[illegible]
genaue Betrag dieses zweiten basischen Zuschlages wird durch die Dauerhaftig[illegible]
bodens regulirt. Wenn der Boden so dauerhaft ist, dass er viele Chargen (z. B[illegible]
aushält, *so wird eine grössere Menge* basischen Zuschlages erforderlich sein, und[illegible]

Zweck ist immer der, eine Schlacke mit beträchtlich über 36 p. c. Kalk und Magnesia zu erhalten. Es ist am zweckmässigten, diesen Zuschlag (sowie auch den ersten Zuschlag) sehr heiss oder selbst geschmolzen in die Birne einzubringen. Er kann z. B. durch die Flamme der Birne erhitzt werden, in derselben Weise, wie gegenwärtig Spiegeleisen zuweilen erhitzt wird. Das Zuschlagsmaterial von der richtigen Beschaffenheit kann hergestellt werden, indem man 4—6 Theile nicht kieselsäurehaltigen, sondern magnesiahaltigen oder anderen Kalksteines (oder Kreide) und 1 Theil Eisenoxyd zusammenmischt und die Mischung zu rohen Ziegeln oder Kugeln formt. Diese werden dann stark calcinirt oder in einem Ofen geschmolzen und heiss in die Birne geworfen. Wenn das zu behandelnde Roheisen einen hohen Mangangehalt hat (und da dieser vortheilhaft ist, so sollte er immer vorhanden sein, ausser wenn das Roheisen direkt aus dem Hochofen entnommen wird), so kann der Gehalt an Eisenoxyd in der Mischung beträchtlich vermindert werden. Ist sehr viel Mangan gegenwärtig, so kann bisweilen selbst Kalk allein angewendet werden. Nach diesem zweiten Zusatz wird die Birne rasch aufgerichtet und mit dem Blasen fortgefahren. Das Blasen wird jedoch nicht unterbrochen (wie dies gegenwärtig Gebrauch ist), sobald (oder innerhalb einiger Secunden) nachdem die Flamme sinkt und die sogenannten Kohlenstofflinien des Spectrums, wie sie durch das Spectroskop gesehen werden, verschwinden, sondern man fährt damit, zuweilen selbst noch 6 Minuten lang, fort. Dies Nachblasen dauert um so länger, je phosphorhaltiger das Metall ist, und zwar so lange, bis aus dem Halse der Birne ein fortdauernder, reichlicher brauner Rauch zusammen mit einem gut begrenzten Saume von weissem Rauch um die Flamme herum erscheint. Die Dauer des Nachblasens soll im allgemeinen ein Viertel bis ein Siebentel der Dauer des bisher üblichen Blasens (letzteres vom Anfang des Blasens an bis zum Punkte, wo die Kohlenstofflinien verschwinden, gerechnet) betragen. Diese Zeit hängt jedoch von der Menge des ursprünglich gegenwärtigen Phosphors ab.

Um sich zu vergewissern, ob beim Eintreten des erwähnten braunen Rauches der Phosphor nahezu entfernt ist, kann, namentlich wenn die Arbeiter noch nicht geübt sind, eine Probe Metall aus der Birne genommen und gehämmert werden. Wenn die Metallprobe hart ist, wird das Blasen fortgesetzt, so lange, bis später genommene Proben den richtigen Zeitpunkt angeben. Die Birne wird dann niedergelassen und das Spiegeleisen zugefügt. Nach dem bisher üblichen Verfahren der Leitung des Bessemer-Processes findet, wenn die Birne nicht niedergelassen und das Blasen, sobald die Flamme sinkt und die Kohlenstofflinien verschwinden, nicht eingestellt wird, ein beträchtlicher Metallverlust statt, ohne dass der Phosphor entfernt wird. Es musste deshalb bisher die Birne sofort beim Sinken der Flamme niedergelegt werden. Erfinder findet dagegen, dass zur vollkommenen Entphosphorung eines phosphorhaltigen Roheisens das beschriebene Nachblasen von grösstem Vortheile ist, wenn das Roheisen geblasen wird unter Anwendung einer basisch ausgekleideten Birne und stark basischer Zuschläge, welche geeignet sind, eine stark erdbasische Schlacke in der beschriebenen Art und Weise zu erzeugen. Bei diesem Verfahren findet kein beachtenswerther Eisenverlust statt, da das Eisen unter den beschriebenen Umständen durch den Phosphor geschützt wird. Diese Erfindung ist besonders bei Verarbeitung von sehr phosphorhaltigem Roheisen anzuwenden, namentlich von solchem, welches über 0,7 p. c. Phosphor enthält. (Oesterr. Ztschr. **29.** 188—89. 2. April.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 28. **Chemisches Central-Blatt.** 13. Juli 1881.

...heint wöchentlich, der ...rgang mit 4–5 Tafeln, ...- und Namen-Register, ...ist system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

E. Baumann, Zur Kenntniss des *activen Sauerstoffes.* Ausser dem gewöhnlichen inactiven Sauerstoffe und dem Ozon existirt eine dritte Modification des Sauerstoffes, der active oder nascirende Sauerstoff. Der active Sauerstoff kann so wenig als der nascirende Wasserstoff isolirt* dargestellt werden. Seine Bildung oder sein Auftreten lässt sich daher nur mittels seiner Einwirkung auf andere Körper feststellen. Der active Sauerstoff (O) ist das kräftigste Oxydationsmittel, welches wir kennen, und ist im Stande, sich direct mit dem inactiven Sauerstoffe (O_2) zu Ozon (O_3) zu verbinden. Das Ozon tritt daher, wie CLAUSIUS zuerst hervorgehoben hat, nur da auf, wo eine Activirung des Sauerstoffes erfolgt. Dieser Satz gilt nicht umgekehrt. Denn die Activirung des Sauerstoffes kann unter Bedingungen erfolgen, unter welchen eine Ozonbildung nicht stattfinden kann; dies ist der Fall, wenn leicht oxydirbare Substanzen in der Weise mit dem activen Sauerstoffe in Berührung sind, dass der letztere völlig zur Oxydation jener Körper verbraucht wird. So entsteht bekanntlich Ozon bei der Activirung des Sauerstoffes der Luft durch feuchten Phosphor; es entsteht dagegen nicht, wenn die den Phosphor umgebende Atmosphäre den Dampf von Alkohol, Aether und ähnlichen Stoffen enthält. Da das Ozon gleichfalls sehr energisch oxydirend wirkt und in dieser Beziehung dem activen Sauerstoffe wenig nachsteht, da es ausserdem nur da gebildet wird, wo activer Sauerstoff auftritt, so ist eine Unterscheidung beider in den meisten Fällen mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verknüpft und Wirkungen des activen Sauerstoffes sind oft dem Ozon zugeschrieben worden. So z. B. das Auftreten von salpetriger Säure bei der Ozonisirung der Luft durch feuchten Phosphor, welches SCHÖNBEIN als eine Wirkung des Ozons auf den Stickstoff der Luft ansah, während erst später CARIUS gezeigt hat, dass das Ozon den Stickstoff nicht zu oxydiren vermag; ferner die bei der Activirung des Sauerstoffes durch organische Substanzen auftretenden Oxydationen etc., welche meist einen sehr verwickelten Charakter tragen.

Einfachere Verhältnisse bieten die Versuche von HOPPE-SEYLER, durch welche gezeigt wurde, dass der nascirende Wasserstoff selbst im Stande ist, den Sauerstoff zu activiren; hierbei ist die Möglichkeit der Entstehung von Ozon ausgeschlossen. Bringt man Palladiumwasserstoff in ein Becherglas, das Wasser und einige Tropfen Jodkaliumstärke enthält, so dass das Palladiumblech etwa zur Hälfte von der Flüssigkeit bedeckt ist, so tritt, wie HOPPE-SEYLER gezeigt hat, nach einigen Minuten eine Blaufärbung durch Bildung von Jodstärke ein, und nach $^1/_2$ bis 1 Stunde ist die Flüssigkeit intensiv blau gefärbt. Diese Activirung des Sauerstoffes hat aber nur momentane Dauer, denn wenn man das Palladiumblech auf Wasser allein einwirken lässt und dann erst Jodkaliumstärke zusetzt, so tritt keine Bläuung ein.

Da der nascirende Sauerstoff und das Ozon die kräftigsten Oxydationsmittel sind, die man kennt, vom activen Sauerstoffe andere Eigenschaften als seine oxydirenden Wirkungen überhaupt nicht ermittelt werden können, so ist es von Interesse, festzustellen, in welcher Weise *sich diese beiden Modificationen* des Sauerstoffes hinsichtlich ihrer Einwir-

kung auf andere Stoffe von einander unterscheiden lassen. Von solchen Unterschieden sind bis jetzt folgende bekannt:

1. Der active Sauerstoff verbindet sich mit dem inactiven Sauerstoffe zu Ozon, das nachweisbar ist in allen den Fällen, wo seine Bildung nicht durch die Gegenwart leichter oxydirbarer Stoffe verhindert wird.

2. Der active Sauerstoff oxydirt das Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd; letzteres entsteht nicht bei der Einwirkung von Ozon auf reines Wasser. Diese Unterscheidung hat bereits Schönbein für das Ozon und Antozon angegeben.

3. Der active Sauerstoff oxydirt den Stickstoff der atmosphärischen Luft zu salpetriger und Salpetersäure; Schönbein hatte diese Reaction auch dem Ozon zugeschrieben; spätere Versuche lehrten indessen, dass das Ozon den Stickstoff der Luft nicht zu oxydiren vermag (s. o.)

Es schien dem Vf. von Interesse, gerade diese Unterschiede, durch welche der active Sauerstoff allein scharf charakterisirt werden kann, etwas weiter zu verfolgen. Hierzu bot eine sehr interessante Beobachtung von Remsen und Southworth eine willkommene Gelegenheit. Diese theilten vor einiger Zeit die Beobachtung mit, dass das Ozon bei gewöhnlicher Temperatur das Kohlenoxyd nicht zu oxydiren im Stande ist (**75.** 785). Es schien im Voraus nicht zweifelhaft, dass der active Sauerstoff diese Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur wohl ausführen würde.

Vf. hat dies auf verschiedene Weise gezeigt. Nachdem er zunächst die Richtigkeit der Beobachtungen von R. und S. bestätigte, schloss er Palladiumwasserstoff mit Kalkwasser und einem Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff in einer Röhre ein, worauf sich schon nach einigen Stunden Trübung des Kalkwassers zeigte. Deutlicher noch ergab sich die Wirkung, indem er ein Gemenge von 3 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Kohlenoxyd zuerst über Palladiumwasserstoff und dann in Barytwasser leitete, welches sich allmälig immer mehr und mehr trübte. Ozon dagegen zeigte ein anderes Verhalten, indem das Gasgemenge, mit durch Phosphor ozonisirter Luft gemischt, keine Trübung des Barytwassers bewirkte. Wenn dagegen das Gasgemenge in die Flasche, in welcher der Phosphor sich befand und in welcher activer Sauerstoff auftreten muss, geleitet wird, so konnte eine Trübung des Barytwassers bewirkt werden.

Hieraus geht hervor, dass das Verhalten des Kohlenoxydes gegen activen Sauerstoff zur Erkennung des letzteren benutzt werden kann. Insbesondere wird sich dadurch die Frage entscheiden, ob bei Oxydationen, die durch Ozon bewirkt werden, activer Sauerstoff auftritt. Indem Vf. mehrerer Beobachtungen von Berthelot, sowie von R. und S., wodurch dies unwahrscheinlich gemacht wird, gedenkt, aber auch die dagegen zu machenden Einwürfe hervorhebt, theilt er einen Versuch mit, welcher die Frage entscheidet. Luft, welche durch Phosphor ozonisirt war, wurde in eine Flasche geleitet, in welche zugleich ein sehr langsamer Strom von kohlensäurefreiem Kohlenoxyd eingeführt wurde; am Boden der Flasche befand sich eine dünne Schicht von Eisennägeln; die vereinigten Gase passirten von da aus eine 4 cm lange Röhre, welche mit Eisennägeln gefüllt war, und traten dann in Barytwasser. Das Ozon wurde durch das Eisen völlig zerstört und das Barytwasser zeigte keine Trübung. Daraus geht hervor, dass bei der Oxydation des Eisens durch Ozon kein activer Sauerstoff auftritt, sondern eine directe Uebertragung des Sauerstoffes von dem Ozon auf das Eisen statthat. Ob dieser Erfahrung eine allgemeine Geltung zuzuschreiben ist, lässt sich Angesichts einiger Beobachtungen noch nicht sagen. Der Vf. weist schliesslich auf die Bedeutung dieser Beobachtungen in Bezug auf die Oxydationsvorgänge im Organismus hin, und wendet sich bei dieser Gelegenheit gegen das, was Nencki in seinem Aufsatze über die Oxydationen im Thierkörper (166) gegen ihn und Preusse angeführt hat. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 244—56. 12. Mai. [11. April.] Berlin, physiol. Inst.)

N. Sokoloff und **P. Malcevsky**, *Einwirkung von Jod auf Natriumhydrosulfit.* Beim allmäligen Eintragen einer schwachen Jodlösung in Jodkalium in eine schwache Lösung von $NaHSO_3$ entfärbt sich erstere und in der Lösung findet sich alsdann ausser Schwefelsäure auch Dithionsäure vor:

$$2NaHSO_3 + J_2 = 2NaJ + H_2S_2O_6.$$

Bei geringerem Verdünnungsgrade der Lösungen bildet sich unter Entwickelung von SO_2 hauptsächlich H_2SO_4. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 169—70. Febr.)

Berthelot, Ueber die *Dichte des Joddampfes.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 456—59. April; C.-Bl. 1880. 580.)

J. Chappuis, Beiträge zur *Geschichte der Phosphorescenz.* Diese Erscheinung ist oft mit dem Ozon in Verbindung gebracht worden und es ist deshalb von Interesse, genau zu wissen, wie sich das Ozon dem Phosphor gegenüber verhält, ob es die Phosphorescenz bewirkt oder verhindert. Vf. hat Versuche nach diesen Seiten hin angestellt und theilt

einige seiner Resultate mit. Der Phosphor leuchtet nicht in reinem Sauerstoffe bei 15° und bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke. Dieses interessante Factum ist zum ersten Male von FOURCROY mitgetheilt worden. Eine Blase Ozon, in eine Röhre gebracht, welche Phosphor und reinen Sauerstoff enthält, bewirkt sogleich die Phosphorescenz, allein nur so lange, bis das Ozon absorbirt ist. Wenn es nach den Versuchen von JOUBERT noch nöthig wäre, zu zeigen, dass die Erscheinung nicht auf einer Verdampfung, sondern auf einer Verbrennung des Phosphordampfes beruht, so könnte dieser Versuch hierzu dienen. Der ganze Raum, der von Sauerstoff eingenommen wird, leuchtet einen Moment, und erst wenn aller Phosphordampf auf diese Weise durch das Ozon verbrannt ist, beginnt auch der Phosphor zu leuchten. Zwei Röhren, von denen die eine Luft, die andere reinen Sauerstoff enthielt, wurden in zwei Wannen durch eine Lösung von Jodkaliumstärke abgesperrt, und in eine jede brachte man ein Stück Phosphor. In der ersten leuchtete dieser und die Flüssigkeit wurde blau; in der zweiten beobachtete man keine dieser Erscheinungen. Sobald sich also eine Phosphorescenz zeigt, muss der Phosphor nothwendig mit einer Atmosphäre von Ozon umgeben sein, und überall, wo das Ozon fehlt, leuchtet auch der Phosphor nicht.

Gewisse Körper besitzen die Eigenschaft, die Phosphorescenz zu verhüten. Hierzu gehört das Terpentinöl in erster Linie. Es sind dies aber solche Körper, welche die Fähigkeit besitzen, das Ozon zu zerstören oder durch dasselbe zerstört zu werden. In einen Ballon, welcher Luft, Phosphor und Terpentinöl enthält, wurde eine Blase Ozon gebracht, u. diese brachte sogleich das Leuchten hervor, welches aber kaum eine Secunde dauerte; das Ozon wird durch Berührung mit dem Terpentinöle zerstört, verbrennt aber zugleich einen Theil des Phosphordampfes. Wird dies fortgesetzt, so zeigt sich das Leuchten, welches zuerst nur an der Eintrittsstelle des Ozons auftritt, im ganzen inneren Raume und dauert längere Zeit; endlich bleibt nur der Phosphor allein leuchtend und die Erscheinung nimmt ihren gewöhnlichen Gang. Das Leuchtendwerden des Phosphors in Sauerstoff durch Eintritt von Ozon bietet ein Mittel dar zur Erkennung geringer Spuren dieses Gases, wovon Vf. bei seinen weiteren Untersuchungen Gebrauch zu machen gedenkt. (Bull. Par. **35.** 419—20. [20.*] April. Paris, Soc. Chim.)

R. Schneider, Ueber das *Verhalten des Jods zum Schwefelarsen bei höherer Temperatur.* Ein aus gleichen Molekülen Arsendisulfid (Realgar) und Jod (107 : 127) bereitetes Gemenge schmilzt ohne Entwickelung von Joddampf zu einem braunrothen Fluidum, das beim Erkalten zu einer glasigen, amorphen Masse erstarrt. Die empirische Formel ist $AsSJ$.

Hiernach könnte es scheinen, dass die Bildung der Verbindung auf einer einfachen Addition des Jods zu den Elementen des Realgars beruhe; verschiedene Gründe sprechen indess dafür, dass die Reaction nicht so einfach ist, dass sie vielmehr im Sinne der Zeichen

$$3\,AsS + 3\,J = AsJ_3, As_2S_3$$

verläuft. Mit dieser Auffassung stimmt überein, dass die qu. Verbindung auch direct beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle von AsJ_3 und As_2S_3 erhalten wird. Ausserdem scheint das Verhalten der Verbindung gegen Kali- und gegen Silberlösung zu Gunsten der Formel AsJ_3, As_2S_3 zu sprechen.

Dreifach-Schwefelarsen, mit Jod in dem Verhältnisse von $As_2S_3 + 4J$ gemischt, schmilzt schon bei mässiger Wärme zu einer homogenen Flüssigkeit, die langsam zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. Diese löst sich ziemlich leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff, und zwar mit gelbbrauner Farbe, was beweist, dass in der gelösten Masse kein freies Jod enthalten ist. Aus der heiss gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt die Substanz beim Erkalten in dünnen Krystallkrusten von der Farbe der Mennige. So weit die bis jetzt vorliegenden Daten der Untersuchung zu beurtheilen gestatten, enthält diese Verbindung neben Arsenjodosulfuret als näheren Bestandtheil Zweifach-Jodschwefel, und zwar scheint ihre Zusammensetzung ausgedrückt durch die Formel $2(AsJ_3, As_2S_3) + 3\,SJ_2$. (Journ. prakt. Chem. **23.** 486—88. 30. [15.] April. Berlin.)

Camille Vincent, Ueber die *Sulfocarbonate,* insbesondere über das *Kaliumsulfocarbonat.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **22.** 544—51. April.)

E. Allary, *Reinigung des Schwefelkohlenstoffes.* Vf. bedeckt den Schwefelkohlenstoff mit einer Schicht Wasser, der er kleine Mengen einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat zusetzt und schüttelt damit lebhaft, was man so oft wiederholt, bis das Permanganat nicht mehr entfärbt wird. Dann wäscht man mit Wasser das überschüssige Permanganat aus, trennt den Schwefelkohlenstoff von der wässerigen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter und filtrirt durch ein doppeltes trocknes Papierfilter. Eine Destillation ist in den meisten Fällen unnütz. Der so gereinigte Schwefelkohlenstoff besitzt einen durchaus nicht mehr unangenehmen ätherartigen Geruch. (Bull. Par. **35.** 491—92. [5.*] Mai. Paris, Soc. Chim.)

E. J. Maumené, *Zersetzung des Cyanquecksilbers und Cyansilbers.* Hierbei bleibt ein brauner Rückstand zurück, in welchem, wie Vf. aus seinen Untersuchungen und seiner Theorie folgert, die Verbindung $(C_2N)_4$ enthalten ist. (Bull. Par. **35.** 597—98. 5. Juni. [22. April.] Paris, Soc. Chim.)

L. Troost und **P. Hautefeuille**, Ueber ein *neues Verfahren zur Darstellung der Siliciumoxychloride.* Im Jahre 1873 haben die Vff. eine Methode veröffentlicht, welche zur Darstellung einer grossen Zahl von Oxychloriden geeignet ist, und welche zweifellos darthut, dass der Sauerstoff bei höherer Temperatur die Fähigkeit gewinnt, das Chlor im Siliciumchlorid zu substituiren, um auf diese Weise um so höhere Condensationsproducte zu bilden, je reicher sie an Sauerstoff sind. Aber nur eine kleine Fraction des Siliciumchlorides geht hierbei in Oxychlorid über. Die Temperatur der Reaction ist Rothglühhitze, und hierbei ist es schwierig, die Bildung von Kieselsäure zu vermeiden, welche das letzte Glied der Reaction ist. Spätere Versuche, welche in der Absicht angestellt wurden, die Ausbeute günstiger zu machen, führten zu einem ganz abweichenden Verfahren, nach welchem es möglich ist, die Oxychloride des Siliciums ebenso leicht herzustellen, wie das Chlorsilicium selbst. Sie besteht darin, dass man auf krystallisirtes Silicium in einem Glasrohre Chlor einwirken lässt, welches $^1/_2$—$^1/_5$ Volum Sauerstoff enthält. Man braucht dieses Gemenge vorher nur etwas zu erwärmen, um zu bewirken, dass die Reaction sogleich beginnt und sich ohne Weiteres fortsetzt, ohne dass man nöthig hätte, zur Vermeidung der Bildung von Condensationsproducten die Röhre über den Siedepunkt des Chlorsiliciums zu erhitzen, denn die Oxychloride bilden in dem Dampfe dieses Chlorides einen dicken Nebel, welcher einigermassen schwer zu condensiren ist. Die Verbrennung des Siliciums in reinem Chlor erfolgt unter Wärmeentwickelung; das Silicium wird glühend und verschwindet, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In dem Gemenge aus Sauerstoff und Chlor ist das Glühen weniger lebhaft und kann beliebig moderirt werden, sei es durch die Geschwindigkeit des Gasstromes oder durch die Zusammensetzung des Gasgemenges, so dass man leicht eine Temperatur, die über 800° geht, vermeiden kann. (Bull. Par. **35.** 360—61. [5.*] April. Paris, Soc. Chim.)

C. T. Kingzett, Ueber die *Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.* Bemerkung gegen Schöne (S. 289). (Chem. N. **43.** 161—62. 8. April.)

Emil Schöne, Ueber die *Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.* Antwort auf die vorstehende Bemerkung von Kingzett. (Chem. N. **43.** 249—50. 3. Juni. [17. Mai.] Moskau.)

J. M. van Bemmelen, Die *Verbindungen einiger fester Dioxydhydrate mit Säuren, Salzen und Alkalien.* Forts. von S. 292. (Journ. prakt. Chem. **23.** 379—95. 16. April. [Aug. 1880.] Leiden.)

E. J. Maumené, Ueber die *Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle.* Vf. betrachtet diesen Process auf Grund seiner „Allgemeinen Theorie". (Bull. Par. **35.** 598—99. 5. Juni. [22. April.] Paris, Soc. Chim.)

Isambert, Ueber den *Dampf des Ammoniumdisulfhydrates.* Diese Verbindung entwickelte nach den Beobachtungen des Vf's. im Vacuum Dämpfe, deren maximale elastische Kraft bei ein und derselben Temperatur constant ist und mit steigender Temperatur wächst. Die elastischen Kräfte liessen sich leicht bestimmen, wenn man das Sulfhydrat in ein Barometerrohr brachte, oder auch mit Hülfe eines Manometers; denn das Quecksilber wird nicht merklich angegriffen. Vf. giebt die zwischen den Temperaturen 4,2 und 44,4°C. erhaltenen Dampfspannungen in einer Tabelle wieder, nach der er eine Curve construirt, welche sich bedeutend nähert und von 25° fast zusammenfällt mit der von ihm 1868 gefundenen Curve, welche die Dissociationsspannungen des Chlorcalcium-Ammoniaks, $(CaCl_2.4NH_3)$, darstellt. Ist ein Gas zugegen, wie Wasserstoff oder Stickstoff, so behalten die Spannungsmaxima dieselben Werthe bei denselben Temperaturen, während der Gesammtdruck die Summe ist der Drucke des Gases und des Sulfhydrates. Anders verhält es sich, wenn entweder Schwefelwasserstoff oder Ammoniak zugegen ist, der Gesammtdruck ist dann bedeutend kleiner, wie die Summe des Druckes der freien Gase und der maximalen Dampfspannung des Disulfhydrates. Dies kann auf zweierlei Weise erklärt werden, nämlich entweder absorbirt das feste Disulfhydrat die Gasbestandtheile, oder die Gegenwart dieser Gase beschränkt die Dampfspannung des Sulfhydrates. Vf. hat die zweite Erklärung durch seine Versuche verificirt. Brachte er nämlich in eine Röhre, deren Wände mit festem Disulfhydrat bedeckt waren, 100 ccm Schwefelwasserstoff bei 17°, so fand er nach 24 Stunden, dass das Volum, auf gleichen Druck reducirt, nun 101 ccm betrug, und es bestand aus 100 ccm H_2S und 1 ccm Dampf des Disulfhydrates, dessen Natur noch dahingestellt sein mag. Mit Ammoniak erhielt er gleiche Resultate. *Wählt man ein* Gasgemisch aus Schwefelwasserstoff oder Ammoniak mit Wasserstoff, *so erhält man* dieselben Resultate, nur ist die Spannung des Disulfhydrat-Dampfes grösser, *je kleiner die* Spannung seines Constituens ist. Als Vf. z. B. 56 ccm H_2S und 44 ccm H

24 Stunden lang mit festem Disulfhydrat bei 16° in Berührung liess, so erhielt er ein Volum von 112 ccm, das aus 56 ccm H_2S, 44 ccm H und 12 ccm Dampf des Disulfhydrates bestand. Zum Vergleiche sei bemerkt, dass bei derselben Temperatur in reinem Wasserstoffe die Volumzunahme etwa 70 ccm betrug. Man sieht also, dass die Maximalspannung des Ammoniumdisulfhydrates in Gegenwart seiner Bestandtheile kleiner ist, als bei gleicher Temperatur im Vacuum und im Wasserstoffe.

Vf. hat eine grössere Reihe von Messungen der Dampfspannungen bei verschiedenen Drucken und verschiedenen Temperaturen ausgeführt, wenn das Salz sich in Gegenwart eines seiner Bestandtheile befand, und giebt in 2 Tabellen die zwischen 4,1 und 25°C. erhaltenen Zahlen. Aus den danach construirten Curven erkennt man, dass die Wirkung beider Gase, des Schwefelwasserstoffes und des Ammoniaks, ziemlich gleich ist; ferner dass die Maximalspannungen des Disulfhydrates bei gleicher Temperatur schnell abnehmen, wenn die Spannung der constituirenden Gase wächst.

Der Gesammtdruck, der veranlasst wird durch ein Gemisch von Sulfhydrat mit einem seiner Bestandtheile, ist grösser als die Dampfspannung des Sulfhydrates allein; aber bei einer etwas höheren Temperatur giebt eine Schwefelwasserstoff- oder Ammoniak-Spannung von 80 mm eine Gesammtspannung, welche kaum die Dampfspannung des Disulfhydrates allein übertrifft. Es ergiebt sich somit die interessante experimentelle Thatsache, dass das Ammoniumdisulfhydrat weniger flüchtig ist in Gegenwart eines seiner Bestandtheile, als im Vacuum oder in einem unwirksamen Gase wie Wasserstoff.

Ueber die Natur der Dämpfe, welche von dieser und einigen anderen sich ähnlich verhaltenden Ammoniakverbindungen ausgesendet werden, hofft Vf. bald weitere Mittheilungen machen zu können. (C. r. **92.** 919—22; Naturf. **14.** 231—32.)

Ch. Delattre, Ueber die *Zersetzung von Dicalciumphosphat durch Wasser.* Dicalciumphosphat wurde durch Behandlung von Monocalciumphosphat mit Kalkwasser dargestellt, der gebildete Niederschlag wurde von der noch stark sauren Flüssigkeit getrennt und bis zur Neutralität des Waschwassers ausgewaschen. Das erhaltene Product war krystallinisch und vollkommen rein. Die Analyse zeigte die Formel $PO_5,2CaO,HO + 4HO$; bei 150° verliert das Salz ein Aeq. Wasser. Das geglühte Salz enthielt 55,91 Phosphorsäure und 44,09 Kalk, entsprechend der Formel $PO_5,2CaO,HO$. 10 g des lufttrocknen Salzes wurden mit 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt; bei 90° wird die Flüssigkeit sauer, nach ¼ stündigem Sieden decantirt man. Der Rückstand wurde von Neuem mit demselben Quantum Wasser gekocht. Die vollkommen klare Lösung trübte sich beim Abkühlen nicht. Kalk und Phosphorsäure wurden darin bestimmt, und man erhielt Zahlen, welche nahezu der Formel des Monocalciumphosphates entsprechen. Der unlösliche Theil besass nach dem Glühen die Zusammensetzung 55,51 Phosphorsäure und 44,57 Kalk. Durch die Einwirkung des Wassers ist also die Phosphorsäure vermindert und der Kalkgehalt erhöht worden. Man kann deshalb annehmen, dass ein Theil des Dicalciumphosphates sich spaltet und einerseits Mono-, und andererseits Tricalciumphosphat giebt:

$$2(PO_5,2CaO,HO) = PO_5CaO,2HO + PO_5 3CaO.$$

Durch einen sehr einfachen Versuch konnte dies bestätigt werden. Man kann leicht zeigen, dass das Dicalciumphosphat in Wasser löslich ist: destillirtes ausgekochtes Wasser mit überschüssigem Dicalciumphosphat bei 15° in Berührung gebracht, löst, wie die Analyse zeigt, so viel von dem Dicalciumphosphat auf, dass ein Liter bei 15° 0,1076 g davon enthält; erhitzt man eine solche kalt gesättigte Lösung zum Sieden, so beobachtet man die obige Erscheinung: gegen 90° wird die Flüssigkeit sauer und trübt sich. In dieser Weise wurden mehrere Liter behandelt und der Niederschlag dann analysirt, er besass die Zusammensetzung des Tricalciumphosphates. Diese Zersetzung ist bei einer Lösung des Salzes vollständig, aber bei überschüssigem Dicalciumphosphat bleibt sie unvollständig. Wenn dieses zwei oder drei Mal mit Wasser zum Sieden erhitzt wird, so wird die Flüssigkeit neutral. Es ist wahrscheinlich, dass sich hier ein Gleichgewicht innerhalb der Flüssigkeit herstellt durch eine umgekehrte Reaction, indem das saure Phosphat sich so zu sagen in dem Maasse, als es sich bildet, mit Tricalciumphosphat sättigt, um Dicalciumphosphat zu geben:

$$PO_5CaO,2HO + PO_5 3CaO = 2(PO_5,2CaO,HO).$$

(Bull. Par. **35.** 358—60. [5.*] April. Paris, Soc. Chim.)

H. Lescoeur, Ueber die *Hydrate des Chlorcalciums.* Vf. hatte die Maximalspannungen bestimmt, welche verschiedene Gemenge von Chlorcalcium und Wasser bei 100° annehmen. In der folgenden Tabelle (s. nächste Seite) bedeutet *n* die Zahl der Wasseräquivalente (HO = 9), welche mit 1 Aeq. Chlorcalcium (CaCl = 55,5) verbunden si[nd,] *h* die Maximalspannung des Systemes in Millimetern Quecksilber; H den Barometerst[and]

p das Gewicht des Chlorcalciumhydrates (CaCl, 6 HO), welches zu 100 Wasser gesetzt ist. Diese Columne und die folgende $\frac{H-h}{p}$ wurde berechnet, um die Resultate mit den von Wüllner (Pogg. Ann. **105.** 574) gefundenen zu vergleichen.

	n	h	p	$\frac{H-p}{p}$	Beobachtungen
I.	81,38	740	16,13	0,81	
II.	13,73	580	157,4	1,16	Spannungen des Wasserdampfes durch eine Lösung entwickelt
III.	9,95	433	307,6	1,10	
IV.	9,40	364,5	357,3	1,13	
V.	5,25	204	„	„	
VI.	4,38	133	„	„	
VII.	4,04	132	„	„	
VIII.	3,95	134	„	„	Spannungen des Wasserdampfes durch ein festes System entw.
IX.	3,12	132	„	„	
X.	2,09	132	„	„	
XI.	1,99	60	„	„	
XII.	1,03	59	„	„	
XIII.	0,87	26 (?)	„	„	Die Spann. entw. sich nur langs., die Bestimm. sind desh. ungenau.
XIV.	0,46	14 (?)	„	„	

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, dass, wenn n bis 4 abnimmt, die Spannungen continuirlich bis zu 132 mm abnehmen, dass aber, wenn n weiter bis 2 abnimmt, die Spannung constant 132 mm bleibt. In dem Momente, wo n gleich 2 wird, nimmt h schnell um die Hälfte ab und bleibt auf 60 mm stehen für alle Werthe von n zwischen 2 und 1; endlich, wenn n ungefähr 1 ist, nimmt h abermals rasch ab, allein es konnte dieser Werth nicht mit Genauigkeit bestimmt werden. Die Existenz zweier Hydrate, CaCl, 4 HO und CaCl, 2 HO bei 100° scheint hiernach erwiesen, sie sind durch ihre Dissociationsspannungen charakterisirt. Die Existenz eines Hydrates CaCl, HO ist sehr wahrscheinlich, aber nicht erwiesen. Andere bestimmte Verbindungen von Chlorcalcium und Wasser existiren bei 100° nicht.

Wüllner hat gezeigt: 1. dass in den Verbindungen wasserfreier Salze, wie z. B. Kochsalz, die Spannung des Dampfes proportional mit der Menge der gelösten Substanz abnimmt; 2. dass für eine gewisse Zahl wasserhaltiger Salze diese Proportionalität nur unter der Bedingung besteht, dass man in der Lösung die Existenz bestimmter Hydrate annimmt. Er hat besonders gezeigt, dass für die Lösung von Chlorcalcium die Abnahme der Zersetzung proportional der Menge des gelösten Hydrates, CaCl, 6 HO, ist.

Die Resultate des Vf's. stimmen nach den obigen Columnen p und $\frac{H-h}{p}$ der obigen Tabelle mit denen von Wüllner überein. Man muss daher annehmen, dass das Hydrat CaCl, 6 HO in der Lösung bei 100° existirt; allein die Bedingung seiner Existenz ist die Gegenwart von Wasser. Wenn man das Salz bei dieser Temperatur zu isoliren sucht, so zersetzt es sich in Wasser und in CaCl, 4 HO. Die vorangehenden Bestimmungen wurden bei 100° ausgeführt, allein man konnte auch bei anderen Temperaturen arbeiten. In solcher Weise fand man, dass bei 129° das System CaCl, 4 HO sich nicht mehr wie eine bestimmte Verbindung verhält. Die erste Verbindung, welche eine bestimmte Dissociationsspannung zeigt, ist das Hydrat CaCl, 2 HO. Bei 78 und 65° verhält sich das System wie bei 100°.

Hiernach scheint man berechtigt zu sein, die Existenz folgender Verbindungen anzunehmen:

CaCl, HO	wahrscheinlich
CaCl, 2 HO	„
CaCl, 4 HO	nur unterhalb 129°
CaCl, 6 HO	unter 65°.

Indem Thomsen die Wärme mass, welche durch Dissociation des Chlorcalciums von verschiedenem Grade der Entwässerung entwickelt wurde, gab er für die Dissociation des Salzes folgende Formel:

$$(Ca_2Cl_2Aq) = 4 \times 3850 + 2 \times 3175 - 4540 \text{ cal.}$$

Die Verbindung eines jeden der vier ersten Moleküle Wasser entwickelt nahezu die gleiche Wärmemenge, nämlich 3850 cal, das fünfte und sechste Molekül entwickelt 3175 cal, wonach nur die Hydrate IV. und VI. anzunehmen wären. Sollte ein wirklicher Widerspruch zwischen diesen beiden Methoden existiren? Vf. ist dieser Ansicht nicht, aber während die Methode von DEBRAY die Hydrate durch ihre Dissociationsspannungen in absoluter Weise charakterisirt, führt die thermo-chemische Methode die Existenz dieser Verbindungen auf die Wärmeentwickelung zurück, welche bewirkt wird durch die Lösung von partiell entwässerten Salzen. Nun aber ist es sehr schwer, namentlich für das Chlorcalcium vollständig homogene Gemenge davon zu erhalten, und hierin liegt wahrscheinlich die Ursache in der Abweichung der Resultate. (C. r. **92.** 1158—61. [16.*] Mai.)

F. M. Raoult, *Einwirkung von Kohlensäure auf Baryt und Strontian.* In einer früheren Mittheilung hat Vf. gezeigt, dass Kalk, der bis auf 550° in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt wird, letztere mit ausserordentlicher Begier absorbirt und unter Rothglühen sich damit verbindet. Seitdem hat er gefunden, dass auch der Baryt und der Strontian unter denselben Bedingungen sich ebenso verhalten. Beim Baryt ist die Erscheinung besonders glänzend, indem er sich dabei stellenweise zur Weissgluth erhitzt. Wird der Versuch zugleich mit allen drei alkalischen Erden ausgeführt, indem man sie in einen 200 ccm fassenden Ballon bringt und diesen durch eine Lampe stark erhitzt, so lässt sich erkennen, dass der Baryt offenbar lebhafter erglüht, als der Strontian, und dieser wieder lebhafter als der Kalk. Die durch ein Platin-Palladiumthermometer von BECQUEREL bestimmte Temperatur wurde für Kalk 900°, für Strontian 1051° u. für Baryt 1200° gefunden. Es ist wahrscheinlich, dass man beim Arbeiten mit grösseren Mengen auch noch höhere Temperaturen erhalten wird. Wie beim Kalk, so entsteht auch beim Baryt und Strontian nicht das neutrale Carbonat. Wenn man *Bariumsuperoxyd* in einem kleinen Glasballon zu beginnender Rothgluth erhitzt und Kohlensäure zuleitet, so tritt eine lebhafte Sauerstoffentwickelung ein, wobei viel Wärme frei wird. (C. r. **92.** 1110. [9.*] Mai.)

H. Moissan, Ueber *Chrombromür, Chrombromid und oxalsaures Chromoxydul. Chrombromür.* Dasselbe wurde dargestellt: 1. durch Reduction von Chromsesquibromid mittels Wasserstoff; 2. durch Einwirkung von trocknem Bromwasserstoff auf Chrom bei hoher Temperatur; 3. durch Ueberleiten eines mit Bromdämpfen gesättigten Stromes von Stickstoff über rothglühendes Chrom. Es ist ein weisser Körper, welcher beim Schmelzen bernsteingelb wird; die wässerige Lösung ist schön blau. Leitet man durch eine Röhre, welche Krystalle von wasserfreiem Chrombromür enthält, einen trocknen Luftstrom, so ändern die Krystalle ihr Aussehen nicht; sobald aber ein wenig Feuchtigkeit vorhanden ist, nehmen sie Wasser auf und absorbiren dann Sauerstoff mit grosser Energie. Das wasserfreie Bromür verbindet sich mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwickelung. Seit den Arbeiten von PELIGOT weiss man, dass das Chromsesquichlorid, welches in Wasser von 100° unlöslich ist, sich mit grosser Leichtigkeit in einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von Chromchlorür löst. Die blaue Lösung, welche das Chrombromür mit Wasser giebt, löst mit grösster Leichtigkeit nicht nur das Chromsesquibromid, sondern auch das Sesquijodid und Sesquichlorid. Das Chromjodür wirkt übrigens in gleicher Weise auf Chromchlorid, Chrombromid und Chromjodid. Die Erklärung dieser Erscheinung, bei welcher nur sehr geringe Mengen der niederen Haloidverbindungen nöthig sind, um die Löslichkeit herbeizuführen, ist zuerst von PELIGOT, dann von LOEWEL in verschiedener Weise gegeben worden. Ohne hier in theoretische Erörterungen einzugehen, bemerkt der Vf., dass man eine Lösung von Chromsesquichlorid erhalten kann, wenn man es in einem geschlossenen Rohre auf 180° erwärmt.

Chromjodid. Dies lässt sich auf dieselbe Weise erhalten wie das vorige. Es ist in wasserfreiem Zustande von grauer Farbe, giebt mit Wasser eine blaue Lösung, welche alle Eigenschaften der des Bromürs und Chlorürs besitzt. Will man nur Lösungen von Chrombromür oder Chromjodür erhalten, so kann man eine verdünnte Lösung von Chromsäure mit überschüssiger Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure erhitzen. Die grüne Lösung, welche hierdurch entsteht, wird durch Zink reducirt.

Oxalsaures Chromoxydul. Zur Darstellung desselben wurde Oxalsäure auf essigsaurem Chromoxydul zur Einwirkung gebracht. In einem Ballon, durch den man einen Strom von sauerstofffreier Kohlensäure leitete, brachte man das essigsaure Chromoxydul und eine zur Lösung ausreichende Menge Oxalsäure. Ein Ueberschuss muss vermieden werden. Die Flüssigkeit nahm eine dunkle Farbe an. Man erhitzte sie 10—15 Minuten lang und destillirte dann die Essigsäure mit den Wasserdämpfen ab, wodurch ein grünliches, krystallinisches Pulver als Rückstand erhalten wurde. Nach der Abkühlung wurde dieser durch Decantation und Filtration zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gew[illegible] doch waren beide Flüssigkeiten mit Kohlensäure gesättigt. Die breiförmige Ma[illegible] poröse Thongefässe unter Ueberleitung von trockner Kohlensäure getrocknet

die Mischung der Oxalsäure und des Acetats nicht zum Sieden erhitzt, so bildet sich kein oxalsaures Chromoxydul. Verf. hat derartige Mischungen bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen lang stehen gehabt, ohne dass sich ein Niederschlag bildete. Das oxalsaure Chromoxydul ist ein gelbes krystallinisches Pulver von grösserer Beständigkeit, als die bis jetzt erhaltenen Chromoxydulsalze. Man kann es, wenn die Temperatur nicht höher als 6—8° ist, bei Gegenwart von Luft auswaschen und trocknen. Im trocknen Zustande lässt es sich gut aufbewahren; in Schwefelwasserstoff erhitzt, geht es in ein schwarzes Pulver von Schwefelchrom über; mit trocknem Chlor setzt es sich in der Rothglühhitze in Chromsesquichlorid um. Im Wasserstoffstrome wird es bei 440° zersetzt und giebt die Varietät des Chromsesquioxydes, welche nach des Vf's. früheren Untersuchungen (Ann. Chim. Phys. [5.] **21.** 199) leicht durch Chlor und Schwefelwasserstoff angegriffen wird. Ebenso verhält es sich beim Erhitzen in geschlossenen Röhren. Es existirt demnach eine beträchtliche Differenz zwischen dem oxalsauren Chromoxydul und dem oxalsauren Eisenoxydul. Letzteres kann, sowie das oxalsaure Uranoxydul, beim Glühen ein pyrophorisches Oxydul liefern, was beim Chromsalze nicht der Fall ist. (C. r. **92.** 1051—53. [2.*] Mai.)

A. Rémont, Ueber den *Angriff des Platins durch die Flamme.* Der Russbeschlag, der sich auf einem Platintiegel bildet, wenn man ihn längere Zeit in einer reducirenden Flamme erhitzt, enthält Platin, dessen Menge man in der Regel als so gering annimmt, dass sie bei der Wägung des Tiegels vernachlässigt werden kann. Verf. erhielt durch Glühen von 0,022 g solchen Russes, welcher sich durch halbstündiges Glühen in einer Platinschale über einer BUNSEN'schen Lampe gebildet hatte, 0,01 g Platin. (Bull. Par. **35.** 486—87. [5.*] Mai. Paris, Soc. Chim.)

Malvern W. Iles, Ueber *Bleichlorobromid,* ein Hüttenproduct von der Verarbeitung der Bleierze von Leadville. Es hat die Zusammensetzung Pb(BrCl.) (Amer. Journ. **3.** 52—54. März. Leadville, Colorado.)

A. Ditte, Ueber die *Verbindungen des Jodbleies mit alkalischen Jodiden.* Bringt man Jodblei in eine Lösung von Jodkalium, so löst sich darin zuerst eine geringe Menge, welche von der Menge des Jodkaliums abhängt; bald aber ändert sich die Erscheinung: das Jodblei bläht sich auf, wird immer weniger und weniger gelb und verwandelt sich zuletzt in weisse Krystalle, welche, vielfältig unter einander verfilzt, bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Setzt man Wasser hinzu, so werden die Krystalle goldgelb, und wenn die Wassermenge ausreichend ist, so verwandeln sich die weissen Nadeln, welche ein voluminöses Netz bildeten, in einen Niederschlag glänzend gelber Krystalle von reinem Jodblei, die sich auf dem Boden des Gefässes ansammeln. Eine Temperaturerhöhung bewirkt die gleiche Umwandlung wie Wasserzusatz; wenn aber die Lösung eine hinreichende Menge Jodkalium enthielt, so scheiden sich beim Abkühlen wieder lange weisse Nadeln ab, deren Zusammensetzung PbJ,KJ,4HO ist. Dieses Doppeljodid wird beim Erwärmen zersetzt, indem es Wasser verliert, die Krystalle werden alsdann dunkel goldgelb, ohne ihren Glanz zu verlieren, beim weiteren Erhitzen schmelzen sie und dann verflüchtigt sich Jodblei; absoluter Alkohol entzieht ihnen das Wasser, und selbst durch Wasser werden sie zersetzt, indem dieses das Jodkalium löst. Diese Zersetzung wurde studirt 1. indem man Wasser zu einem grossen Ueberschusse des Doppeljodides hinzusetzte, so dass davon nur ein Theil gelöst wurde, und die Lösung analysirt; 2. indem man Jodkalium nach und nach zu einem Gemenge von Wasser und Jodblei setzte, bis die Nadeln des Doppelsalzes entstanden, und hierauf die Flüssigkeit analysirte. Man fand, dass diese Lösungen Jodkalium und Jodblei enthielten, und wenn man annimmt, dass letzteres ganz als Doppeljodid vorhanden ist, d. h. wenn man die geringe Löslichkeit des Jodbleies vernachlässigt, so ergiebt sich ohne Schwierigkeit das Gewicht des Jodkaliums, welches bei einer bestimmten Temperatur in der Lösung enthalten sein muss, wenn das Doppelsalz darin keine Zersetzung erleiden soll. Diese Mengen sind für 1 l Flüssigkeit bei

5°	10°	14°	20°	28°	39°	41,5°	59°	67°	85°
140	160	175	204	251	300	316	503	560	738 g.

Das Kaliumbleijodid ist in den Flüssigkeiten, welche es nicht zersetzen, löslich, und bei einer bestimmten Temperatur nimmt die Menge, welche sich darin löst mit dem Gehalte des Lösungsmittels an Jodkalium zu. Sie steigert sich auch beträchtlich mit der Temperatur und die erwärmte Flüssigkeit scheidet beim Abkühlen schöne Krystalle aus. Wenn die Temperatur 50° übersteigt, so gesteht die Lösung beim Abkühlen zu einer Masse. Die folgende Tabelle giebt das Verhältniss der verschiedenen Salze, welche die Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur enthält; die Zahlen (in Grammen) beziehen sich auf die gleiche Menge Wasser, um sie leicht vergleichen zu können.

Wasser	Temperatur	Jodkalium Gesammtmenge	Jodblei	Kaliumblei-jodid	Jodkalium in freiem Zustande
1000	5	163	—	—	163
"	10	191	—	—	191
"	14	217	2	3,4	215,6
"	20	260	9	15,4	253,6
"	28	325	25	43,0	307,0
"	39	449	45	77,3	406,7
"	59	645	188	323	510
"	67	751	255	438	568
"	80	1186	731	1276	641

Auch die Zersetzung des Doppeljodids durch Wasser geschieht nach den gewöhnlichen Gesetzen, insofern bei jeder Temperatur die Lösung, innerhalb welcher das Salz sich befindet, ohne Zersetzung zu erleiden, eine bestimmte Minimalmenge von Jodkalium enthalten muss. Wenn man also bei irgend einer Temperatur Wasser, Jodblei im Ueberschuss und Jodkalium zusammenbringt, so findet, solange die Menge des letzteren geringer ist, als die letzte Columne der obigen Tabelle angiebt, keine Zersetzung statt; es wird sich nur eine sehr geringe Menge Jodblei lösen. Ist aber jene Menge grösser, so verbinden sich die Jodide, bis in der Flüssigkeit nur noch diejenige Menge Jodkalium vorhanden ist, welche nöthig ist, um die Zersetzung des Doppelsalzes zu verhüten, und das letztere wird sich dann zum Theil oder ganz darin lösen.

Ganz genau dieselben Erscheinungen zeigen sich wenn man statt Jodkalium, Jodnatrium oder Jodammonium nimmt. Auch hier können sich Verbindungen aus äquivalenten Mengen beider Salze bilden. Das Wasser zersetzt diese Doppelsalze wie das des Kaliums, jedoch mit dem Unterschied, dass die Zersetzung der Flüssigkeiten, welche die Doppeljodide nicht mehr zersetzen, und die Löslichkeit dieser letzteren mit der Natur des alkalischen Jodids beträchtlich schwankt. (C. r. **92.** 1341—44. [6.*] Juni.)

G. F. Rodwell, Ueber die *Wirkung der Hitze auf Chlor-, Brom- und Jodsilber* und einige Chlorbromjodverbindungen. Nach den neueren Messungen von Carnelley hat der Vf. seine früheren Messungen berichtigt (Beibl. z. Wied. Ann. **1.** 184 und 187.)

	AgCl[1]	AgBr[2]	AgJ[3]
Schmelzp. t^0 . .	451°	427°	527°
Spec. Gew. bei 0°	5,505	6,245	5,675
Spec. Gew. bei t^0	4,919	5,595	5,522
Volum bei —60°	1,000000	1,000000	1,017394 Maximalvolumen
" " —10 .	—	—	1,017342
" " 0 .	1,005547	1,005050	—
" " 70 .	—	—	1,017009
" " 100 .	1,015092	1,016560	—
" " 142 .	—	—	1,015750 nach plötzlicher Ausdehnung; 1,000000 Maximaldichte
" " 200 .	1,024937	1,027460	1,001649
" " 300 .	1,035082	1,038760	1,004493
" " 400 .	1,045227	1,050460	1,007337
Schmelzp. fest .	1,050319	1,053470	1,010949
" flüssig .	1,116427	1,122840	1,044990

[1] Krystallinischer Bruch, dünne Schichten: durchsichtig und biegsam; dicke Stangen: sehr biegsam, wenn heiss. [2] Krystallinisch und brüchig. [3] Durchsichtig und über 142° plastisch: krystallinisch, undurchsichtig und brüchig unter 142°.

	AgJ, Ag_2Br_2, Ag_2Cl_2 [1]	AgJ, $AgBr$, $AgCl$ [2]	Ag_2J_2, $AgBr$, $AgCl$ [3]	Ag_3J_3, $AgBr$, $AgCl$ [4]	Ag_4J_4, $AgBr$, $AgCl$ [5]
Schmelzp. t^0	383°	331°	326°	354°	380°
Spec. Gewicht bei 0°	6,152	6,1197	6,503	5,9717	5,907
„ „ „ t^0	5,5118	5,5672	5,6971	5,6430	5,680
„ „ „ 0° berechnet unter der Annahme, dass keine Volumänderung eintritt	5,836	5,8010	5,762	5,741	5,725
Volum bei 0°	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
„ „ 124°	1,015331	1,012037	1,010301	1,007440	1,006696
„ „ 133°	1,015037	1,006637	0,993201	0,984041	0,979696
„ der festen Substanz bei t^0	1,054986	1,046646	1,032283	1,009612	1,006372
„ „ flüssigen Subst. bei t^0	1,112376	1,097486	1,059998	1,057645	1,040513

[1] Krystallinischer Bruch; brüchig, wenn heiss und kalt, gleich AgBr. [2] Compact, hart homogen; halbkrystallinischer Bruch; sehr zähe, wenn kalt; biegt sich etwas bei 250°, bricht aber leicht. [3] Im Ganzen wie [2], bei 250° biegsamer als [2]. [4] Brüchig, wenn kalt; noch biegsamer bei 250°. [5] Krystallinischer Bruch; kalt, noch brüchiger als [1]; bei 250° sehr biegsam, kann gedrillt werden.

Bei [1] begann die Contraction bei 125,5° und endigte bei 131,5°; bei den anderen waren die entsprechenden Temperaturen 124 und 133°. (Proc. Lond. Roy. Soc. **31.** 291 bis 295; Beibl. **5.** 343—44. Juni.)

F. Ruyssen und **Eug. Varenne**, Ueber die *Löslichkeit des Quecksilberchlorürs in Salzsäure.* Die vor Kurzem ausgeführte Bestimmung der Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure veranlasste den Vf., nun auch das Verhalten des Quecksilberchlorürs derselben Säure gegenüber zu untersuchen. Beide Körper unterscheiden sich in einer Hinsicht wesentlich, nämlich in dem Coëfficienten der Löslichkeit, welcher beim Chlorsilber unabhängig von der Zeit ist, während er sich beim Quecksilber sehr bedeutend mit der Zeit ändert. Die Vff. fanden Abweichungen zwischen 24000 und 10. In der folgenden Tabelle, abgesehen von dem Einfluss der Zeit, verzeichnet.

ccm der Quecksilberchlorürlösung	Gewicht von Hg_2Cl_2	ccm der zur Lösung nöthigen Säuren	Gewicht des darin enthaltenen Säureanhydrides	Verhältniss der Löslichkeit zwischen dem Gewichte von Hg_2Cl_2 und dem Gew. von HCl
1	0,0126 g	262	115,0931	8,462
2	0,0272	712	312,1764	11,845
3	0,0408	1146	502,4637	12,316
4	0,0544	1250	548,0625	10,075
8	0,1088	6000	2630,7000	24,179

Wie man sieht, nimmt die Löslichkeit in dem Maasse ab, wie die Salzmenge zunimmt. Vermehrt sich letztere in dem Verhältnisse von 1 : 2, so vermindert sich die Löslichkeit wie 8 : 11; steigt die Salzmenge auf das Dreifache, so vermindert sich die Löslichkeit auf $^1/_3$; sie beträgt nur noch $^1/_3$ ihres ursprünglichen Werthes für die achtfache Salzmenge.

Der Einfluss der Zeit vermehrt nicht nur im Allgemeinen die Löslichkeit innerhalb weiter Grenzen, sondern bringt auch Nebenerscheinungen hervor. Eine relativ kleine Menge von Säure, 25 ccm z. B. genügt, um in 2, 3, bezüglich 4 Tagen (je nach der Temperatur und Concentration des Salzes) dieselbe Menge von Quecksilberchlorür zu lösen, welche, wenn die Lösung sogleich erfolgen soll, 250 ccm erfordern würde, sie löst dann immer noch einige Cubikcentimeter mit grosser Langsamkeit, aber es kommt ein Moment, wo das Salz sich im Gegentheile wieder sehr rasch löst. Dies ist wahrscheinlich der Moment, in welchem der Uebergang des Kalomel in Sublimat erfolgt. So fand sich z. B. bei einem Versuche, dass eine Menge von 50 ccm Chlorwasserstoff, nachdem sie in sechs

Tagen kaum 6 ccm der Quecksilberlösung gelöst hatte, davon in der ersten Stunde des . Tages noch 46 ccm löste. Die Erscheinung ist dieselbe, welches auch die Mengen der angewendeten Säuren sein mögen. Die einzige Differenz besteht in der mehr oder weniger grossen Schnelligkeit, mit welcher die Periode der beschleunigten Löslichkeit eintritt. Dies geschieht im Allgemeinen um so rascher, je geringer die Menge der benutzten Säure ist. Man beobachtete den Eintritt dieser Periode bei einer Temperatur von 12°:

am 6. Tage für	. . . .	25 ccm HCl
am 7. „ „	. . . .	50 „
am 20. „ „	. . . .	75 „
am 30. „ „	. . . .	100 „

Was die Grenze der Löslichkeit betrifft, so ergiebt sich diese aus folgenden Beobachtungen:

Von einer Salzsäure von 37 p. c. lösten:

25 ccm derselben	. .	0,984 g Hg_2Cl_2	entsprechend einer Löslichkeit von	10,7
50 „	. .	1,990 „	„ „ „ „ „	18,7
75 „	. .	0,947 „	„ „ „ „ „	46,0
100 „	. .	2,437 „	„ „ „ „ „	13,2
375 „	. .	5,259 „	„ „ „ „ „	30,8.

Im Allgemeinen ergiebt sich, dass die Erscheinung ungefähr ebenso ist, wie bei der fortigen Lösung. Hier wie dort beobachtet man Sprünge. Der Löslichkeitscoëfficient rmindert sich nicht wie das Salz, sondern wie die Säure sich anhäuft.

Wenn man zu einer Silberlösung etwas Quecksilberchlorürlösung setzt, so begünstigt e Bildung von Chlorsilber die Löslichkeit des Quecksilberchlorürs. Folgende Resultate urden erhalten und zwar 1. mit Lösungen, die nur Quecksilberchlorür enthielten, 2. mit ösungen mit gleichem Rauminhalte und gleicher Säuremenge, in denen der ersten Dose s Quecksilbersalzes eine Dose des Silbersalzes zugesetzt war (etwa im Verhältnisse der tomgewichte):

Chlorwasserstoffs.	Menge des gelösten Hg_2Cl_2		Löslichkeitsverhältnisse	
	Quecksilbersalz allein	Quecksilber- und Silbersalz	Quecksilbersalz allein	Quecksilber- und Silbersalz
25 ccm	0,984 g	1,048 g	10,7	10,2
50	1,990	3,846	18,7	5,2
75	0,947	3,007	46,0	10,7
00	2,437	3,965	13,2	11,0
75	5,259	10,436	30,8	15,4

Dies sind die hauptsächlichsten Resultate, welche sich aus dem Studium des Kalomel Chlorwasserstoff ergeben haben. Die Vff. fügen noch hinzu, dass, wenn man ein Gemenge von einer kalt gesättigten Lösung eines Gemisches von Chlorsilber und Quecksilberchlorür mit Schwefelwasserstoff behandelt, nicht ein schwarzes Sulfat, sondern ein sehr schöner gelber Niederschlag entsteht, dessen Farben je nach den relativen Mengen zwischen hellgelb und orange variiren, Farben, die ungefähr mit denen des Auripigments und Schwefelcadmiums übereinstimmen. (C. r. **92**. 1061—63. [16.*] Mai. Paris.)

S. U. Pickering, Ueber die *Sulfide des Kupfers und die Bestimmung ihres Molekulargewichtes.* Die Kupfersulfide werden durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und durch 0 Minuten langes Erhitzen von electrolytischem Kupfer mit starker Schwefelsäure auf 80°, die Sulfüre durch 30 Minuten langes Erhitzen von reinem Kupfer mit starker Schwefelsäure auf 124°, sowie durch partielle Reduction von Kupfersulfid im Wasserstoffstrom dargestellt. Der Vf. versuchte die Einwirkung von Wasserstoff und von Kohlensäure auf die Sulfide und erhitzte dieselben auch für sich. Werden Kupfersulfide in einem langsamen Strome von Wasserstoff erhitzt, so beginnt bei etwa 200° die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und zwischen dieser Temperatur und 265° wird das Kupfer in Kupfersulfür umgewandelt. Bei stärkerem Erhitzen findet zunächst keine weitere Einwirkung statt. Bei beginnender Rothgluth aber (580—650°) wird das Sulfür zu Metall reducirt. Erhitzt man das Kupfersulfid in einem Kohlensäurestrom, so beobachtet man ein ähnliches Verhalten. Bei 130—150° entsteht Kupfersulfür, bei 230° metallisches Kupfer. Wird das Kupfersulfid in einem Gas, welches keine reducirende Wirkung auf dasselbe be-

sitzt, genügend stark erhitzt, so entweicht die halbe Menge des Schwefels, und Kupfersulfür bleibt zurück. Da nach diesen Versuchen der Schwefel dem Sulfid in zwei Hälften entzogen wird, so muss nach der Ansicht des Vf. die Formel des Kupfersulfides verdoppelt werden: Cu_2S_2. Armstrong spricht dagegen die Ansicht aus, dass der genannte Umstand allein noch nicht zu der Verdoppelung der Formel des Sulfides zwänge, wogegen der Vf. bemerkt, dass man die schrittweise Reduction dann nur durch die Annahme erklären könne, dass ein Theil des Sulfides zu metallischem Kupfer reducirt werde, welches sich dann unmittelbar darauf mit einem anderen, nicht angegriffenen Theil des Sulfides verbände, doch scheine ihm dies sehr unwahrscheinlich. (Chem. News. **43**. 267—68. 10. [2.] Juni. London, Chem. Soc.)

F. Parmentier, Ueber die *Silicomolybdate.* Die alkalischen Molybdate, ausgenommen das des Natrons, geben, wie bekannt, mit Phosphor- und Arsensäure gelbe Niederschläge, welche zur Nachweisung, selbst zur Bestimmung der Phosphor- und Arsensäure benutzt werden. Die Kieselsäure giebt gleichfalls unter gewissen Umständen mit den sauren Molybdaten gelbe Niederschläge, welche indess von jenen verschieden sind. Die Silicomolybdate besitzen im Allgemeinen eine grössere Löslichkeit in Säuren, welche indess noch nicht gross genug ist, um sicher sein zu können, dass nicht Kieselsäure zugleich mit Phosphor- und Arsensäure durch alkalische Molybdate gefällt wird, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit gelöste Kieselsäure enthält. Dies ist der Zweck, weswegen Vf. diese Verbindungen genauer untersucht hat. Man erhält das gelbe Ammoniumsilicomolybdat, wenn man molybdänsaures Ammoniak und ein alkalisches Silicat, beide in Salpetersäure gelöst, mischt. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und es entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus kleinen Octaëdern besteht.

Das Silicomolybdat des Ammoniaks kann übrigens durch Auflösen in reinem Wasser gereinigt werden. Durch Zusatz von einem Ammoniaksalz wird es aus der Lösung gefällt. Die Salze des Kali und des Natron werden auf gleiche Weise erhalten. Das entsprechende Thalliumsalz ist sehr wenig löslich und wird leicht durch Wechselzersetzung der vorhergehenden Salze mit einem Thalliumsalz erhalten. Es bildet ein krystallinisches, sehr dichtes Pulver, welches noch nicht in Form bestimmter Krystalle erhalten werden konnte. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel $2RO, SiO_2, 13MoO_3 + nAq$; das Verhältniss der Base zu den Säuren ist 1 : 7. Die geringe Menge Kieselsäure, welche in diesen Salzen enthalten ist, verbunden mit der Schwierigkeit der Analyse, gestattet noch nicht, diese Formel als definitiv zu betrachten. (C. r. **92**. 1234—34. [22*.] Mai.

D. Klein, Ueber *Cadmiumborowolframat und Natriumborowolframat.* (Bull. Par. **35**. 492—95 und 495—97. [5.*] Mai. Paris. Soc. Chim.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber das Gleichgewicht zwischen Bildung und Zersetzung der Kohlensäure, von J. B. Lawes. Keine Thatsache in der Wissenschaft ist klarer erwiesen als die, welche sich bezieht auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile und auf den Antheil, den das animalische Leben und die Verbrennung an der Wiedervereinigung des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff nimmt. Die grosse Menge von Kohle, die man in der Steinkohle und anderen Kohlenstoff haltenden Ablagerungen antrifft, führt zu dem Schlusse, dass zu einer Zeit der Erdgeschichte die Menge der Kohlensäure grösser gewesen sein muss, als sie jetzt ist; aber seit der Periode, wo zuerst genaue Bestimmungen der Kohlensäure gemacht wurden, hat sich kein merklicher Unterschied in ihrer Menge gezeigt, obwohl es wahrscheinlich scheint, dass die starke Zunahme des thierischen Lebens, die Zerstörung der Waldungen und das Verbrennen von Kohlen dahin streben müssen, ihre Menge zu vermehren.

Die Versuche zu Rothamsted, welche durch eine sehr lange Zeit fortgeführt sind, stellen nun in klarer Weise die Thatsache fest, dass die Atmosphäre die hauptsächlichste, wenn nicht die ausschliessliche Quelle des von den Pflanzen fixirten Kohlenstoffs ist; aber gleichzeitig deuten sie auf Schlussfolgerungen, welche ein wenig abweichen von den allgemein acceptirten inbetreff des Einflusses des Menschen- und Thierlebens auf der einen Seite und desjenigen der Pflanzen auf der anderen auf die Erhaltung des Gleichgewichtes in der Atmosphäre.

Vf. schlägt vor, als Basis der Betrachtung zu nehmen den Boden Grossbritanniens und die Atmosphäre, die über ihm ruht, unter der (glücklicher Weise nicht zutreffenden) Annahme, dass unsere Atmosphäre ebenso unbeweglich ist wie unser Boden, und dass sie nicht beständig in Austausch ist mit der Atmosphäre, die von anderen Theilen der Erde kommt.

Die Quellen des Kohlenstoffs, der als Kohlensäure an die Atmosphäre abgegeben wird, sind

folgende drei: 1. die Verbrennung der Kohle, 2. die eingeführten Producte, welche als Nahrung und zur Verbrennung benutzt werden, 3. die Producte unseres eigenen Bodens.

Die landwirthschaftliche Statistik ergiebt, dass die Oberfläche von Grossbritannien zwischen 56 und 57 Millionen Acres beträgt. Um die Grösse der Zahlen möglichst zu reduciren, hat Vf., indem er diese Schätzung als Ausgangspunkt genommen, in einer Tabelle die Zahlen gegeben, welche sich auf das einzelne Acre pro Jahr beziehen.

Die Zahlen, welche sich auf den Verbrauch von Kohlen beziehen, welcher den grössten Factor in der Tabelle ausmacht, wurden dem Vf. durch ROBERT HUNT geliefert; und obwohl diese etwas grösser sind als 2 Tonnen pro Acre und Jahr, hat er seine Rechnung auf den letzteren Werth basirt. Die Zahlen inbetreff des Importes beziehen sich auf die grösseren Nahrungs-Artikel (wie lebende Thiere, Fleisch, Zucker, Kartoffeln) und auf das Brennmaterial (wie Talg, Petroleum u. s. w.). Inbetreff des Kohlenstoffs, der abgegeben wird durch den Verbrauch der einheimischen Producte, so weit sie sich auf die $33^3/_4$ Millionen Acres bebauten Landes beziehen, sind des Vf's. Schätzungen nach dem gemacht, was er für den mittleren Ertrag des Bodens hält; inbetreff der übrigen Flächen, die aus Bergen, Heiden und Wüsten bestehen, ist die einzige Basis für die Abschätzung aus dem Rentenwerth eines solchen Landes abzuleiten und aus der Grösse des Viehstandes, den es tragen kann.

Ohne in das Detail der Zahlen einzugehen, hat er in einer Tabelle die Summe des ganzen gegeben. Der Kohlenstoff, der als Kohlensäure pro Acre und Jahr in Grossbritannien ausgegeben wird, beträgt von der verbrannten Kohle 3942 Pfund, von eingeführten Producten 300 Pfund, von einheimischen Producten 1275 Pfund, im Ganzen 5517 Pfund. Nach den neuesten Schätzungen finden wir, dass die Menge des Kohlenstoffs, der als Kohlensäure über einem Acre des Bodens ruht, etwa 14 000 Pfund gleich ist. Die aus den angeführten Quellen abgegebene Menge würde daher in drei Jahren die Kohlensäure in unserer Atmosphäre mehr als verdoppeln, wenn keine Compensirung stattfände. Vf. will nun untersuchen, wieweit die wahrscheinliche Grösse der Compensation geht, die eintreten kann, um diese starke Zunahme zu beschränken. Inbetreff der Kohle und der eingeführten Producte ist nur sehr wenig Compensirung möglich; aber bei den Producten, die auf unserem eigenen Boden gewachsen, geht ein continuirlicher Austausch vor sich zwischen der Atmosphäre und der Pflanze; und die Frage ist, nach welcher Seite die Wage ausschlägt.

Vf. ist geneigt zu glauben, dass auf dem Ackerland (wenn es in einem gleichmässigen Zustande der Fruchtbarkeit gehalten wird) die Menge der Kohlensäure, die gebunden und ausgeathmet wird, nahezu die gleiche sei, dass aber, so wie die Ertragsfähigkeit des Bodens abnimmt, mehr Kohlensäure ausgegeben, als gebunden wird.

In dem gewöhnlichen Falle eines Landwirthes, der einen gewissen Theil der Producte seines Bodens verkauft und den Rest verzehrt, werden die verkäuflichen Producte, aus Getreide und Fleisch bestehend, zu Kohlensäure verbrannt, während das Stroh und andere Reste langsam dieselbe Form annehmen. Aber die verkaufte Nahrung stammt von der Fruchtbarkeit, die im Boden aufgespeichert ist und angehäuft wurde durch die Vegetation längst vergangener Zeiten, und sie trägt so gleichfalls bei, die Menge der Kohlensäure zu vermehren, die vom Boden der Atmosphäre geliefert wird.

Dies wird vollkommen klar gelegt durch die lang fortgesetzten Versuche zu Rothamsted, welche zeigen, dass die Pflanzen, welche auf ungedüngtem Lande gewonnen werden und auf Land, welches die mineralischen Nährstoffe der Pflanzen, aber nicht den Stickstoff erhält, ihren Stickstoff aus dem Vorrath im Boden entnehmen; und da dieser Stickstoff in Verbindung mit Kohlenstoff existirt, wird dieser letztere ausgegeben in Form von Kohlensäure. Da ferner die Bodenkultur im allgemeinen von einer grösseren oder geringeren Erschöpfung des Bodens begleitet ist, so tritt infolge dessen eine leichte Zunahme der Kohlensäure auf, welche der Atmosphäre durch die Cultur zugefügt wird.

Dies wird man noch deutlicher einsehen, wenn man erwägt, dass das meiste Land, das jetzt cultivirt wird, früher Wald oder Weide gewesen. In Rhodamstedt haben wir durch Analyse gefunden, dass das Weideland mehr als zweimal soviel organischen Kohlenstoff und Stickstoff enthält als das Ackerland, ein Resultat, das dem Umstande beigemessen werden kann, dass auf letzteren diese Substanzen durch die Cultur allmälig zerstört oder fortgeführt worden. Andererseits wird in den Fällen, wo Ackerland in dauernde Weide verwandelt worden, Kohlenstoff wieder fixirt in dem Boden sowohl als Wurzeln der lebenden Vegetation, wie als organischer Kohlenstoff.

Es ist wahr, dass wir auf Land, das jährlich sehr reichlich mit Dünger versehen wird, eine sehr beträchtliche Zunahme des Kohlenstoffs im Boden gefunden haben: auch in Gärten, in Land, das zur Weide bestimmt ist, und in Waldflächen (namentlich jung gepflanzten Wäldern) wird Kohlenstoff aus der Luft entnommen; aber im allgemeinen glaubt Vf., dass mehr Kohlenstoff ausgegeben wird aus den Bodenproducten Grossbritanniens, als von der lebenden Vegetation gebunden wird. Und wenn wir wirklich für unsere Existenz gänzlich abhängig wären von der Atmosphäre, die auf unserer Gegend ruht, würden wir sehr bald zu Grunde gehen.

Ein sehr ähnlicher Process, wie der, den Vf. beschrieben, wenn auch nicht in demselben

Grade, geht in der ganzen Welt vor sich; die Bevölkerung und die Thiere nehmen zu, Heizmaterial wird verbrannt, Waldungen werden zerstört und die Vorräthe von Kohlenstoff und Stickstoff, welche im Boden angehäuft waren durch natürliche Vegetation, werden langsam zerstreut. Wir müssen uns somit nach einer anderen Quelle, als dem Lande, umsehen für die Herstellung des Gleichgewichtes.

Es ist sehr möglich, dass diese Quelle gefunden werden muss im Ocean. Nach den von FRANKLAND gemachten Analysen ist das Meer, selbst in grossen Tiefen, reich an organischem Kohlenstoff und Stickstoff; es enthält auch grosse Mengen von Salpetersäure; und diese Mengen nehmen von Tag zu Tag zu durch frische Zufuhren, die von allen Flüssen der Erde hineingeführt werden. Die Tendenz des Vorganges auf dem Lande ist, den Vorrath von Kohle zu reduciren, und den der Kohlensäure zu vermehren 1. durch die Verbrennung von Kohlen und anderer als Heizmaterial benutzter Substanzen; 2. durch die Zerstörung des Kohlenstoffs, der durch die natürliche Vegetation angehäuft ist nahe der Oberfläche des Bodens; 3. durch die Zunahme der Menschen und der Thiere. Auf der anderen Seite mag eine entsprechende Zunahme des organischen Kohlenstoffs im Ocean vorhanden sein und in dieser Weise das Gleichgewicht aufrecht erhalten werden. FRANKLANDS verschiedene Analysen des Seewassers, die sich bis zu einer Tiefe von 700 und 800 Faden erstrecken, zeigen, dass selbst in dieser Tiefe, die kleiner ist als die Hälfte der geschätzten Mitteltiefe, die Menge des Kohlenstoffs, als organischen Kohlenstoffs, etwa dreimal so gross ist als die Kohle, die als Kohlensäure in der Atmosphäre über einem gleichen Oberflächengebiet ruht. Wenn wir die ungeheure Grösse des Oceans betrachten, so ist klar, dass die Processe des thierischen und pflanzlichen Lebens in demselben auf unsere Atmosphäre einen grossen Einfluss haben muss, über dessen Bedeutung wir gänzlich ohne Kenntniss zu sein scheinen. (Phil. Mag. [5.] **11.** 206; Ntf. **14.** 152—54. April.)

Versilberung von Glas von H. E. BENRATH. — Der Vf. beschreibt ein Verfahren, welches sich an das für Glasversilberung zuerst bekannt gewordene MARTIN'sche Verfahren anlehnt. Von diesem letzteren unterscheidet es sich dadurch, dass das Glas die Versilberungsflüssigkeit nicht von oben berührt, sondern von unten. Letztere wird auf das Glas gegossen. Die nach dem neuen Verfahren zu verwendenden Lösungen sind folgende; 1. In 10 l Wasser werden 800 g Höllenstein und 1200 g salpetersaures Ammonium gelöst. Es ist zweckmässig, wenn auch nicht gerade nothwendig, diese Lösung vor ihrer weiteren Verwendung 24 Stunden stehen zu lassen. 2. In 10 l Wasser werden 1300 g reines, geschmolzenes, kaustisches Natron gelöst. 3. 150 g Hutzucker und 15 g krystallisirte Weinsäure werden in ca. 0,5 l Wasser gelöst, die Lösung wenigstens $^1/_2$ Stunde in ruhigem Sieden erhalten (wobei das verdampfende Wasser ersetzt werden muss, ehe eine Bräunung in der Flüssigkeit auftritt) und dann, nach Abkühlung auf 4200 ccm verdünnt. Das zu den Lösungen verwendete Wasser ist selbstverständlich destillirtes. (Ind.-Bl. **18.** 133. Ende April.)

Ueber den Werth verschiedener Formen der sogen. „zurückgegangenen" Phosphorsäure gegenüber der wasserlöslichen der Superphosphate, von M. MÄRKER. Aus Felddüngungsversuchen ergaben sich folgende Resultate:

I. *Der präcipitirte phosphorsaure Kalk.* 1. Im Allgemeinen zeigte sich der präcipitirte phosphorsaure Kalk in den mittleren und besseren Bodenarten den Superphosphaten mit einer gleichen Menge wasserlöslicher Phosphorsäure, sowohl in Rücksicht auf die Körner- wie auch auf die Strohproduction gleichwerthig. — 2. Eine Ausnahme hiervon machten die Wurzelfrüchte, Futterrüben und Kartoffeln, bei welchen durch die wasserlösliche Phosphorsäure eine etwas höhere Production stattfand. Die Versuche eines einzigen Jahres dürften jedoch nicht ausreichend sein, um vorstehende Beobachtung verallgemeinern zu dürfen. — In den leichten Bodenarten war der präcipitirte phosphorsaure Kalk den Superphosphaten vielfach überlegen, so dass dieses Düngemittel gerade für die Versorgung der leichten Bodenarten mit Phosphorsäure besonders geeignet scheint. — Die günstigen Wirkungen der Phosphorsäure in dem präcipitirten phosphorsauren Kalk dürften hauptsächlich auf die ausserordentlich feine Vertheilung dieses Düngemittels zurückzuführen sein, vermöge deren dasselbe mit dem Boden vorzüglich gemischt und von den Wurzeln der Pflanzen an jeder Stelle, so weit die Verbreitung durch die Culturinstrumente reicht, angetroffen werden kann.

II. *Das Kladnophosphat.* Für dieses Düngemittel gilt dasselbe, wie für den präcipitirten phosphorsauren Kalk; es war in der Wirklichkeit den Superphosphaten im Grossen und Ganzen gleich, nur bei den Kartoffeln stand es hinter denselben zurück.

III. *Superphosphate aus Lahnphosphoriten mit sogen. zurückgegangener Phosphorsäure.* 1. Es muss einerseits anerkannt werden, dass bei manchen Versuchen die Superphosphate aus Lahnphosphoriten ebenso viel geleistet haben, als die Superphosphate mit wasserlöslicher Phosphorsäure. — 2. Indessen ist hier zu bedenken, dass die Fehlergrenze von Feldversuchen doch eine ziemlich weite ist, und dass möglicher Weise die in den Superphosphaten aus Lahnphosphoriten enthaltene wasserlösliche Phosphorsäure, welche reichlich $^2/_3$ des Gesammtgehaltes an Phosphorsäure

bildet, zur Erzielung der beobachteten Ertragserhöhungen ausgereicht haben kann. — 3. In mehreren Fällen wurden durch die Lahnsuperphosphate erheblich geringere Ertragserhöhungen hervorgebracht, als durch die Superphosphate mit ausschliesslich wasserlöslicher Phosphorsäure. — 4. Die sogen. zurückgegangene Phosphorsäure dieser Superphosphate ist daher wahrscheinlich mit derjenigen des präcipitirten phosphorsauren Kalkes oder der phosphorsauren Thonerde des Kladnophosphates nicht zu identificiren. Es scheint dieses auch erklärlich, da die zurückgegangene Phosphorsäure in dem körnigen Lahnsuperphosphate nicht in gleicher Weise innig mit dem Boden gemischt werden kann, wie diejenige des präcipitirten phosphorsauren Kalkes. — 5. Trotzdem soll ein absprechendes Urtheil über die Lahnsuperphosphate nicht gefällt werden, da die beweisenden Versuche für die Entscheidung dieser sehr wichtigen Frage nicht zahlreich genug sind.

IV. *Halbphosphate.* 1. Durch das Aufschliessen mit geringeren Schwefelsäuremengen sind Halbphosphate, welche ausschliesslich neutralen phosphorsauren Kalk (Dicalciumphosphat) enthalten, nicht herzustellen, da die Zersetzung durch die zugesetzte Schwefelsäure zum Theil bis zur Bildung von wasserlöslicher Phosphorsäure fortschreitet, zum Theil aber den basisch phosphorsauren Kalk unangegriffen lässt. — 2. Trotzdem wirkten in manchen Fällen die Halbphosphate ebenso gut, wie die zum Vergleiche benutzten Superphosphate mit wasserlöslicher Phosphorsäure. Dieses scheint ein Beweis dafür zu sein, dass in manchen Fällen eine geringere Phosphorsäuregabe denselben Effect hervorgebracht haben würde. (Vergl. hierzu alin. 2 der Schlüsse über die Superphosphate aus Lahnphosphoriten.) (SCHEIBLER'S Zeitschrift **6.** 213—229; Ind.-Bl. **18.** 180.)

Gewinnung von Schönit und Chlorkalium, von B. BERNHARDI. (D. P. 12498 v. 13. April 1880). Um bei der Verarbeitung der Carnallite möglichst wenig Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia in Lösung zu bringen, behandelt man dieselbe bekanntlich nicht mit reinem Wasser, sondern trägt dieselben unter Anwendung von Wärme in eine Lauge, welche erhebliche Mengen von Chlormagnesium enthält. Bei regelrechter Arbeit erhält man dann eine Lösung, welche concentrirter ist, als nöthig wäre, um einen starken Anschluss zu geben. Oft ist diese Lösung auch so reich an Chlormagnesium, dass ohne weitere Behandlung nicht Chlorkalium, sondern Carnallit auskrystallisiren würde. Um nun die Ausscheidung dieses Salzes zu umgehen, das Ausksystallisiren des mit in Lösung gegangenen Chlornatriums thunlichst zu verhindern und die Klärung der Lauge zu beschleunigen, setzt man den aus Carnallit gewonnenen Lösungen in den meisten Fällen Wasser je nach Bedarf hinzu. Bei dem neuen Verfahren des Vf's. wird nun dieser Zusatz von Wasser ganz oder theilweise umgangen, indem man statt des Wassers Laugen hinzufügt, welche von der Fabrication des Schönits aus Chlorkalium und schwefelsaurer Magnesia, bez. von der Fabrication des Kalisulfates aus Chlorkalium und schwefelsaurer Magnesia oder Schönit herrühren und welche sich sonst nur mit Schwierigkeiten verarbeiten lassen. (Pol. J. **240.** 162. Ende April.)

Darstellung von Cocaïn, von V. TRUPHÈME. Die zerschnittenen Cocablätter werden im Extractionsapparate mit continuirlicher Destillation nach PAYEN durch Aether erschöpft. Die erhaltene schwarzgrüne Flüssigkeit wird abdestillirt und zur Trockne eingedampft. Der tief dunkelgrüne Rückstand, welcher bei 75° schmilzt, wird sodann in siedendem destillirten Wasser geschmolzen und agitirt, um das Alkaloïd zu lösen. Der hier bleibende Rückstand enthält das unreine Wachs der Cocablätter. Man vermischt nun die Lösung mit Magnesia, verdampft zur Trockne und behandelt das so erhaltene feine Pulver mit Amylalkohol, aus welchem das Cocaïn in schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten und durch nochmaliges Umkrystallisiren farblos gewonnen wird. Vf. empfiehlt dieses Verfahren für eine gewisse Reihe von Körpern zur Darstellung ihrer bis jetzt noch nicht isolirten wirksamsten Bestandtheile, von denen er z. B. auf diesem Wege das *Cucurbitin* erhalten hat. (Bull. comm. de l'Union pharm. 1881. 89; Arch. Pharm. [3.] **18.** 384. Mai.)

Herstellung schwarzer Kreide, nach STANISLAUS MIERZINSKI. Gewöhnlicher leichter Kienruss wird in einen starken leinenen Sack gefüllt. Man schliesst die Oeffnung und drückt mit beiden Händen, um das Volum zu vermindern; man füllt von Neuem auf und das so oft, bis man nichts mehr in den Sack hineinbringen kann; dann bindet man zu. Darauf presst man den Sack sehr langsam, damit er nicht platzt und fährt mit dem Pressen fort, bis die Presse nicht mehr arbeiten will. Dann schneidet man den Sack vom Kuchen weg, erhitzt die eisernen Pressplatten und presst den Kuchen von Neuem zwischen diesen Platten, bis sich die Schraube nicht mehr rühren lässt. Der herausgenommene Kuchen nimmt bei jeder streichenden Berührung mit Schneiden, Sägen, Reiben mit den Fingern, einen metallischen, durchaus graphitähnlichen Glanz an, klingt beim Fallenlassen und lässt sich mit einer feinen Säge in hübsche solide Stückchen zertheilen. Diese Griffel werden nun in einen kleinen eisernen Topf gelegt, mit Kohlenstaub bedeckt, ein Deckel darauf gesetzt und geglüht, bis kein Rauch mehr entweicht. Nach dem Erkalten werden sie herausgenommen, mit einem Messer sauber geschabt und mit einem

Polirstahle glänzend gemacht; sie sehen dann wie broncirt aus. Wenn das Saubermachen und Poliren vor dem Glühen geschieht, erscheinen die Stifte bedeutend glänzender, so dass man meinen sollte, es wären polirte Eisenstäbe. Das Glühen ist nöthig, um die harzigen oder fettigen Stoffe zu zerstören, welche das Anhaften am Papiere verringern und das Auslöschen mit Kautschuck erschweren, sowie auch um die Masse solider zu machen und einen feineren schöneren Strich zu erzielen. Wollte man den Kienruss zuvor glühen und dann das Pressen versuchen, so würde man das gewünschte Resultat nicht erhalten. (Pol. Notizbl. **36.** 156.)

Verzierung von Spiegeln und Metallflächen mit Hülfe der Photographie, von Leclère. (F. P.) Die versilberte Glasfläche wird gut gereinigt und mit einer Asphaltschicht bedeckt. Die Zeichnung oder der Stich, der reproducirt werden soll, wird durchsichtig gemacht (zum Durchsichtigmachen von Papier, Photogrammen etc. kommt ein flüssiges Präparat von H. Kraus im Handel vor, das sehr empfehlenswerth ist) und die trockne Asphaltschicht unter der durchsichtigen Zeichnung im Copirrahmen der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt. Wo das Licht die Asphaltschicht trifft, härtet es dieselbe. Wenn man daher nach der Belichtung den Spiegel mit Terpentinöl oder einem anderen Lösungsmittel des Asphalts wäscht, erscheint die Zeichnung hell auf dunklem Grunde und es ist nun nur noch nöthig, durch ein Säurebad die Silberschicht fortzuschaffen; wo das Licht eingewirkt hat, bleibt die Spiegelschicht stehen. Um die jetzt klare Zeichnung farbig erscheinen zu lassen, wird Oelfarbe aufgestrichen, soll sie sich in Gold darstellen, wird die Platte vergoldet. Auf Metallplatten arbeitet man in ganz ähnlicher Weise, nur muss in diesem Falle nachher die harte Asphaltschicht durch Abschleifen vorsichtig entfernt werden. (Pol. Notizbl. **36.** 152—53.)

Verbesserte Darstellung von Veilchensaft, von C. Bernbeck. Man nimmt 100 von den Kelchen befreite Flores violae recent., zerquetscht dieselben in einem Messing- oder Steinmörser, setzt nach und nach 50 g Alkohol zu, lässt den so erhaltenen Brei 6 bis 8 Stunden in einem Glas- oder Porcellangefässe maceriren und presst dann aus. Die erhaltene Colatur wird durch Nachwaschen des Pressrückstandes mit destillirtem Wasser auf 100 g gebracht, filtrirt und entweder in kleinen Gläsern, deren Korke mit salicylirtem Paraffin überzogen werden, aufbewahrt oder sofort mit 9 Thln. recht consistentem Syrup. simpl., spec. Gewicht = 1,36 gemischt; selbstverständlich unter jeder Wärmevermeidung. Der so bereitete Syrup ist von schön veilchenblauer Farbe und angenehmstem Veilchengeruch; hierbei ist es einleuchtend, dass der ganze Erfolg in dem Zusatze von Weingeist zu suchen ist, welcher das Pflanzeneiweiss coagulirt und allen Cyanin und Violin mit Leichtigkeit löst. (Pharm. C.-H. **22.** 144.)

Redaction: Prof. Dr. Ru[illegible]. A[illegible]ndt

[illegible] von Leopold Voss in Leip[illegible]ig. — Druck vo[illegible] Metz[illegible] [illegible] Wittig in Leipzig

№ 29. **Chemisches Central-Blatt.** 20. Juli 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, und system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Butlerow, *Zum Carnelley'schen Versuche.* Vf. wiederholte CARNELLEY'S Versuch über das Verhalten von Eis gegen Wärme bei geringem Drucke. Das Eis verdampfte allmälig, ohne zu schmelzen, eine Steigerung von dessen Temperatur gelang aber nicht. An dieses Resultat knüpft Vf. einige theoretische Betrachtungen über den sphäroidalen Zustand an. Die Versuche werden fortgesetzt. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 178. März. [5. Febr.])

A. Wüllner, Ueber die angebliche *Erhitzung des Eises.* Nachdem bereits LOTHAR MEYER (S. 305), sowie BUTLEROW (s. o.) eine Erhitzung des Eises in der von CARNELLEY (**80.** 641 und **81.** 65) angegebenen Weise nicht haben beobachten können, theilt Vf. einen (bereits vor der Publication MEYER's ausgeführten) Versuch mit, welcher zeigt, dass die Verdampfung des Eises ohne Schmelzung allerdings in der von CARNELLEY beschriebenen Weise stattfindet, mit dem Unterschiede aber, dass, so lange das Thermometer ganz mit Eis umhüllt ist, dasselbe keine Temperatur etwa unter —3°C. anzeigt. Steigt das Thermometer auf 0° oder über 0°, so ist entweder das Gefäss nicht mehr ganz mit Eis bedeckt, oder es ist bei dickeren Eisschichten mit Wasser umgeben, welches sich in einem solchen Falle zwischen dem Eise und dem Thermometergefässe bilden kann. (WIEDEM. Ann. **13.** 105 bis 110. 1. Mai. [6. März.] Aachen.)

F. D. Brown, Ueber die *Destillation eines Gemenges von Kohlenstoffdisulfid und Kohlenstofftetrachlorid.* (Chem. News **43.** 193. 29. [21.] April; Journ. Chem. Soc. **39.** [illegible]–319.)

K. Strecker, Ueber die *spec. Wärme des Chlor-, Brom- und Jodgases.* (WIEDEM. [illegible] **13.** 20–43. Anfang Mai.)

Hanns von Jüptner, Das *galvanische Verhalten der Kohle.* Die Aenderungen des [illegible]schen Leitungswiderstandes der Kohle mit der Temperatur wurden zuerst im J. [illegible] MATTHIESSEN (Pogg. Ann. **103.** 432) untersucht, wobei er fand, dass der Leitungswiderstand, ähnlich wie bei krystallisirtem Selen (HITTORF, Pogg. Ann. **84.** 219), [illegible]gensatze zu allen anderen Elektricitätsleitern, mit steigender Temperatur kleiner [illegible] Angabe wurde im Jahre 1860 von BEETZ (Pogg. Ann. **111.** 619) für poröse [illegible]estätigt, während er für sehr dichte Kohle ein Wachsen des Leitungswiderstandes [illegible] Temperatur nachwies. Im Jahre 1879 suchte AUERBACH zu beweisen, [illegible]swiderstand der Kohle allgemein mit der Temperatur wachse. Endlich [illegible]suchungen von SIEMENS (Berliner Monatsber. 1880. 1) zu Resultaten, [illegible] mit den von MATTHIESSEN erhaltenen übereinstimmen. [illegible] nur sehr dankenswerth erscheinen, dass der Japaner **Hanichi Mura**[illegible] [illegible]chungen neuerdings aufgegriffen hat, da hierdurch die vorliegende Frage [illegible] Entscheidung gebracht sein dürfte. MURAOKA's Untersuchungen sind [illegible] des *Doctorgrades* an der Universität Strassburg verfassten Schrift [illegible] *Verhalten der Kohle*", Strassburg 1881, eingehend erörtert.

Von einer Beschreibung der angewendeten Methoden und Apparate, sowie der ziffermässigen Anführung aller erlangten Resultate muss hier abgesehen werden, da dies zu weit führen würde, und beschränken wir uns hier darauf, in Kürze diese Resultate zu besprechen:

1. Die spec. Leitungswiderstände verschiedener Kohlensorten sind sehr verschieden; sie hängen wahrscheinlich (ausser von den Uebergangswiderständen an der Contactstelle) von der chemischen Zusammensetzung der Kohle und von deren physikalischen Eigenschaften ab. Insbesondere fällt die Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalte in's Auge. Besondere Erwähnung verdient der Graphit; er hat den kleinsten galvanischen Leitungswiderstand, die grösste Aenderung desselben mit der Temperatur, den grössten Ausdehnungscoëfficienten, verhält sich in thermo-elektrischer Beziehung gegen alle anderen untersuchten Kohlensorten negativ, und scheint auch unter allen Kohlenarten der beste Wärmeleiter zu sein.

2. Bei allen untersuchten Kohlensorten nimmt der Leitungswiderstand mit steigender Temperatur ab, und zwar lässt sich für denselben eine Gleichung von der Form

$$W_t = W_0\,(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

aufstellen, worin W_t und W_0 den Leitungswiderstand bei der Temperatur t, resp. 0°C., α und β aber Coëfficienten darstellen, die für eine Kohlensorte constant sind.

3. Liess sich bei natürlichen Holz- und Steinkohlen mit dem benutzten Galvanometer gar keine Leitung nachweisen. (Oesterr. Ztschr. **29.** 259. 7. Mai.)

T. Bayley, Ueber *Farben- und Farbenreactionen* der Metalle aus der Eisen-Kupfergruppe. Der Vf. giebt eine Fortsetzung seiner früheren Beobachtungen über die Mengen von Cobalt und Nickel oder Cobalt, Kupfer und Eisen (als Sulfat), welche zusammengemischt, farblose oder graue Lösungen geben. Bei 5° ergänzt 1 Thl. Kupfer $1^1/_2$ Thl. Eisen, bei 15° 1 Thl. Kupfer 1 Thl. Eisen. Die folgenden Mischungen sind calorimetrisch neutral: 20 Kupfer, 7 Eisen und 6 Cobalt; 13 Kupfer, 8,75 Nickel und 6 Cobalt, wonach 8,75 Nickel = 7 Eisen + 7 Kupfer sind. Diese farblosen opaken Lösungen lassen bei hinreichender Dicke kein Licht durch, und das Licht, welches durch dünnere Schichten hindurch geht, ist weisses Licht, zusammengesetzt aus zwei complementären Strahlenbündeln, welche ihr Centrum im Gelb, resp. im Indigo haben. Unter gewissen, näher angegebenen Bestimmungen giebt Nickel gelbe, Kupfer rothe und Cobalt orange Lösungen. (Chem. N. **43.** 244. 27. [19.] Mai. London, Chem. Soc.)

W. J. Russell und **W. Lapraik,** Ueber die *Absorptionsbanden im sichtbaren Spectrum gewisser farbloser Flüssigkeiten.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 168—74; Centralbl. 1881. 273.)

G. H. Schneider, Ueber das *optische Drehungsvermögen der Apfelsäure und ihrer Salze.* (Lieb. Ann. **207.** 257—87. 7. Mai. [13. Febr.])

H. Landolt, *Multipla im optischen Drehungsvermögen.* Bemerkungen auf die letzten Einwendungen Thomsen's (S. 307.) (Ber. Chem. Ges. **14.** 1048—53. 9. Mai.)

Herm. W. Vogel, Ueber die *Empfindlichkeit trockner Bromsilberplatten gegen das Sonnenspectrum.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1024—28. 9. Mai. [16. April.] Berlin.)

2. Allgemeine Chemie.

W. Ostwald, *Chemische Affinitätsbestimmungen.* 4. Abhandlung. (Journ. prakt. Chem. **23.** 517—36. 19. Mai. [Nov. 1880.] Dorpat.)

V. Luginin, *Verbrennungswärme des Pinakons und des Trimethylcarbinols.* Die Verbrennungswärme des *Pinakons:*

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>COH-COH<\!\frac{CH_3}{CH_3} = C_6H_{14}O_2$$

$C_6H_{14}O_2$ fest + 17 O gasf. = $6CO_2$ gasf. + $7H_2O$ flüss. ergab für 1 g Substanz im Mittel 7607,62 für 1 Mol. in Grammen 897 699,16.

Beim Vergleiche mit der Verbrennungswärme niedrigerer Glykole ergiebt sich, dass zwischen jener des gewöhnlichen Glykols (283 293) und der des Propylenglykols (436 240) eine Differenz von 152 947 besteht, der Differenz von CH_2 in dieser Reihe entsprechend. Die sich daraus für Pinakon ergebende Ziffer beträgt (bei Ausserachtlassung der übrigens nicht bedeutenden Correction für die Schmelzung) 895 081,00, was mit der gefundenen sehr nahe übereinstimmt. Der kleine, sich dabei ergebende Unterschied erscheint dadurch erklärlich, dass das Pinakon als tertiärer Glykol eine gewisse, wenn auch geringe Abweichung von der Verbrennungswärme primärer und secundärer Glykole wohl zeigen muss. Die Verbrennungswärme von festem *Trimethylcarbinol* wurde bei 2 Präparaten bestimmt:

$$C_4H_{10}O \text{ fest} + 12O \text{ gasf.} = 4CO_2 \text{ gasf.} + 5H_2O \text{ flüss.}$$

Für 1 g im Mittel: 8551,56, oder für 1 Mol. in Grammen 632 815,44 (Schmelzungswärme vorläufig unberücksichtigt).

Der flüssige Gährungsisobutylalkohol, $(CH_3)_2CHCH_2OH$, ergab 636 706, also eine Zahl, die jener des Trimethylcarbinols sehr nahe kommt, wie auch jener Ziffer (633 440), die FAVRE und SILBERMANN in ihrer Tabelle für die Alkohole dieser Reihe aufstellten.

Es ergiebt sich also abermals, dass die Verbrennungswärmen isomerer Körper gleicher chemischer Function gleich sind oder höchstens ganz wenig von einander differiren, was Vf. damit erklärt, dass in solchen Fällen die Anzahl und Art der Bindungen der Atome innerhalb des Moleküls gleich ist, daher auch die der Säure dieser Bindungen entsprechende Energie. Anders bei Körpern verschiedener Function, z. B. Alkoholen der Allylreihe und Aldehyden. Hier ist die Zahl und Art der Bindungen verschieden und diese Verschiedenheit ist die Ursache der Differenz in der Verbrennungswärme. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 177—79. März.)

Joannis, Thermische Untersuchungen über das *Cyannatrium und Cyanbarium.* Ersteres wurde durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf in absolutem Alkohol gelöstes Natronhydrat dargestellt. Die Lösungswärme in $100 H_2O_2$ wurde gleich —0,50 cal bei 9° gefunden. Hiernach beträgt die Bildungswärme des festen Cyannatriums aus Cyangas und Natrium +60,6 cal.

Es existiren zwei Hydrate: NaCy,4HO und NaCy,HO. Das erste wurde erhalten durch Auflösen des Anhydrids in Alkohol bei seinem Siedep. 75°. Bei der Abkühlung setzten sich dünne Blättchen des Salzes ab. Die Lösungswärme in $100 H_2O_2$ bei 9° wurde gleich —4,41 cal gefunden. Hieraus berechnet sich die Bildungswärme des Hydrates:

NaCy + 4HO = NaCy,4HO (Wasser flüssig) . . . +3,91 cal; (Wasser fest) . . +1,03 cal.

Diese Zahlen stehen den von BERTHELOT für die entsprechenden Hydrate des Brom- und Jodnatriums gefundenen nahe. Das zweite Hydrat NaCy,HO erhielt man durch Abdampfen der alkoholischen Lösung des ersten bei Gegenwart von Kalk zur Absorption des Wasserdampfes. Die Lösungswärme in $100 H_2O_2$ wurde gleich —1,01 bei 6° gefunden. Man hat daher:

NaCy + HO = NaCy,HO (Wasser flüssig) . . . +0,51 cal; (Wasser fest) . . . —0,21 cal.

Es ist eigenthümlich, dass die Bildungswärme dieses Hydrates kleiner als die des anderen mit 4 Aeq. Wasser ist, abweichend von dem, was sonst in ähnlichen Fällen beobachtet wird.

Das Cyanbarium existirt in wasserfreiem Zustande und bildet ausserdem Hydrate. Durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf in absolutem Alkohol gelösten Baryt erhielt man Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, welche Alkohol und mitunter auch Bariumalkoholat einschlossen. Da diese Körper nicht krystallisirt erhalten werden konnten, so unterblieb ihre Untersuchung. Das Hydrat BaCy,2HO wurde durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf krystallisirtes Bariumhydrat in farblosen Krystallen erhalten, welche sehr zerfliesslich sind und sich rasch an der Luft mit einer Schicht von Carbonat bedecken. Ein anderes Hydrat, BaCy,HO, entsteht, wenn jenes im Vacuum über Schwefelsäure verweilt, wobei es 1 Aeq. Wasser verliert. Das wasserfreie Cyanid endlich wurde durch Anwendung gewisser Kunstgriffe, deren Mittheilung der Vf. unterlässt, erhalten. Für die Lösungswärme dieser drei Verbindungen in $100 H_2O_2$ bei 6° wurden folgende Werthe gefunden:

BaCy . . . +0,89 cal, BaCy,HO . . . +1,05 cal, BaCy,2HO . . . —2,88 cal.

BaCy + HO = BaCy,HO (Wasser flüssig) . . . +1,94 cal (Wasser fest) . . . +1,22 cal.

BaCy + 2HO = BaCy,2HO (Wasser flüssig) . . . +3,07 cal (Wasser fest) . . . +1,63 cal.

Es wurde ferner bestimmt:

BaO gelöst + HCy gelöst = BaCy gelöst . . . . . . 3,17 cal.

BERTHELOT erhielt für die entsprechenden Chloride und Bromide ähnliche Werthe (C. r. **92.** 1338—41. [6.*] Juni.)

Berthelot** und **Vieille, *Untersuchungen über den Schwefelstickstoff.* Die Vor-

des Schwefelstickstoffes, NS_2, entspricht der des Stickoxydes, NO_2. Er entsteht, wie die Vff. durch die vorliegende Arbeit zeigen, unter Absorption von Wärme, wie alle binären Verbindungen des Stickstoffes mit Ausnahme von Ammoniak. Dem entsprechend lässt er sich auch nur auf indirectem Wege darstellen und unter Zuhülfenahme der durch Nebenreactionen entwickelten Energie, als Ersatz für die bei der Verbindung von Schwefel und Stickstoff verbrauchte. Er bildet sich bekanntlich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefel. Das Chlor des letzteren verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Ammoniaks zu Salzsäure und dann zu Chlorammonium, während Schwefelstickstoff, gemengt mit Schwefel, nach der Gleichung entsteht:

$$4NH_3 + 3S_2Cl = 3(NH_3,HCl) + NS_2 + 2S_2.$$

Hier wird also die bei der Bildung des Schwefelstickstoffes consumirte Energie durch die Bildung der Salzsäure geliefert. Um sie zu bestimmen, haben sich die Vff. eine grössere Menge von Schwefelstickstoff dargestellt. Sie finden, dass sich derselbe an trockner, sowie an feuchter Luft aufbewahren lässt; er kann sogar mehrmals hinter einander befeuchtet und bei 50° wieder getrocknet werden, ohne sich zu ändern. Er detonirt mit Heftigkeit unter dem Hammer, doch weniger heftig als knallsaures Quecksilber oder salpetersaures Diazobenzol. Beim Erhitzen auf 207° verbrennt er langsamer als knallsaures Quecksilber. Sein spec. Gewicht ist 2,22 bei 15°.

Zur Bestimmung der Detonationswärme wurde der Körper in einer Stickstoffatmosphäre mittels eines elektrisch glühenden Platindrahtes in der calorimetrischen Bombe entzündet, wobei man im Mittel für 1 g Substanz 700,7 cal fand, also:

$$NS_2 \text{ fest} = N + S_2 \text{ fest} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +32{,}2 \text{ cal.}$$

Die bei der Explosion entwickelten Gase betrugen für 1 g im Mittel 243 ccm oder für NS_2 11,18 l, das theoretische Volum misst 242,1 ccm. Das Gasgemenge bestand aus fast reinem Stickstoff bis auf etwa zwei Procent Beimengungen.

Die Bildungswärme des Schwefelstickstoffes ist hiernach negativ:

$$N + S_2 \text{ fest} = NS_2 \text{ fest} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -32{,}2 \text{ cal.}$$

Das Zeichen dieser Bildungswärme ist dasselbe, wie das für Stickoxyd (—21,6 cal), woraus sich eine neue Analogie zwischen den Bildungswärmen der Sauerstoff- und der Schwefelverbindungen ergiebt. Bei der Bestimmung der Explosionen wurden folgende Zahlen erhalten:

Dichte der Ladung	Druck in kg auf 1 q cm	
	Schwefelstickstoff	Knallsaures Quecksilber
0,1	815	480
0,2	1703	1703
0,3	2441	2700

Die Explosionsspannungen des Schwefelstickstoffes stehen, wie man sieht, für die Ladungsdichten 0,2 und 0,3 denen des knallsauren Quecksilbers sehr nahe. Für die Dichte 0,1 dagegen ist die Spannung beim Schwefelstickstoffe doppelt so gross. (C. r. **92**. 1307—9. [6.*] Juni.)

4. Organische Chemie.

E. Wagner, *Eine allgemeine Methode zur Darstellung secundärer Alkohole.* Diese besteht in der Einwirkung zinkorganischer Verbindungen auf Aldehyde. Ausser der schon früher untersuchten Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd und Akroleïn untersuchte Vf. neuerdings noch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Valeral und Benzaldehyd. Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich und liefert ausser den Alkoholen, Aethylisobutylcarbinol (146—148°) in einem und Aethylphenylcarbinol (218°) im anderen Falle, keinerlei Nebenproducte. Versuche mit Glyoxal und anderen, die Aldehydgruppe enthaltenden Verbindungen stehen bevor. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 175—76. März. [5. Februar.])

Edmund O. v. Lippmann, Ueber das *Vorkommen von Malonsäure in den Inkrustationen der Zuckerverdampfungsapparate.* Vor einiger Zeit hat Vf. Aconitsäure und Tricarballylsäure in den Inkrustationen der Zuckerverdampfungsapparate nachgewiesen

(C.-Bl. **79.** 630), deren mehrfaches Vorkommen kurz darauf auch von Weyr (**79.** 757) bestätigt wurde. Im Besitze einer grösseren Menge solcher Inkrustationen aus einer böhmischen Fabrik hat der Vf. noch einige andere Säuren daraus abscheiden können, von denen er zunächst nur eine genauer untersuchte und für identisch mit der Malonsäure erklärt hat. Bis jetzt ist die Malonsäure nur künstlich dargestellt worden und hierdurch ist ihr Vorkommen in der Natur zum ersten Male erwiesen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1183. 23. [13.] Mai.)

S. Pribytek, Notiz über *Erythrit-Dichlorhydrin.* Wird durch geschmolzenen Erythrit bei 120—130° ein Strom trockner ClH durchgeleitet, so scheidet sich das Dichlorhydrin, in sublimirbaren Krystallen aus, die sich schwer in Wasser, leicht in Aether lösen und zwischen 124—125° schmelzen. In der Meinung, eine Isomerie des bisher bekannten, angeblich bei 145° schmelzenden Dichlorhydrins in Händen zu haben, stellte Vf. auch dieses letztere nach De Luynes' Methode dar, gelangte aber zu der Ueberzeugung, dass beide Körper identisch seien. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 171—72. Febr.)

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp,** Ueber das *Verhalten der Cinchomeronsäure beim Schmelzen.* Die Vff. theilen Beobachtungen mit, welche beweisen, dass beim Schmelzen der Cinchomeronsäure und auch der Tricarbopyridinsäure ein Gemenge zweier Pyridinmonocarbonsäuren, γ-Pyridincarbonsäure (zuerst Pyrocinchomeronsäure genannt, **80.** 169) und Nicotinsäure entsteht. (Lieb. Ann. **207.** 219—28. Mitte April.)

Benjamin Nickels, Ueber die *Beseitigung von Schwefelkohlenstoff aus käuflichem Benzol durch alkoholisches Kali.* Um aus käuflichem Benzol, dessen Prüfung durch die Gegenwart auch nur einiger Procent Schwefelkohlenstoff sehr erschwert wird, den letzteren zu entfernen, schüttelt Vf. mit einer gesättigten alkoholischen Kalilösung, filtrirt das Benzol von den gebildeten Krystallen ab, wäscht es zweimal mit Wasser, trennt letzteres durch einen Scheidetrichter und trocknet das gereinigte Benzol durch Gyps. Um diese Methode genauer zu untersuchen, hat Vf. 99 ccm reines Toluol (da ihm Benzol von gleicher Reinheit nicht zugänglich war) mit 1 ccm Schwefelkohlenstoff (entsprechend 1,25 Gewichtsprocenten) versetzt u. zu der Mischung eine Auflösung von 1 g Kalihydrat in der geringst möglichen Menge absolutem Alkohol hinzugefügt. Beim Schütteln wird die Lösung sogleich gelb und nach etwa einer Minute infolge der Bildung und Abscheidung von xanthogensaurem Kalium teigig. Sie wurde hierauf unter Umschütteln eine halbe Stunde lang erwärmt und dann filtrirt. Die von den Krystallen abgeschiedene Flüssigkeit wurde in einem Scheidetrichter mit ihrem gleichen Volum warmen Wassers geschüttelt, welches den Alkohol und eine noch vorhandene geringe Menge xanthogensaures Kalium aufnahm. Nach Abscheidung des Wassers wiederholte man diese Operation noch einmal mit der gleichen Menge kalten Wassers, schüttelte hierauf das von dem Wasser geschiedene Toluol mit etwas gebranntem Gyps und unterwarf es einer Prüfung. Hierbei ergab sich, dass der Schwefelkohlenstoff nicht vollständig beseitigt war, was auch durch das Gewicht des Kaliumsalzes bestätigt wurde. Man unterwarf daher das Toluol nochmals einer zweiten Behandlung mit 0,5 g Kali und erhielt hierdurch ein Product, welches bei einer dritten Wägung keine Gelbfärbung mehr gab und sich als genügend rein erwies. (Chem. N. **43.** 148—49 und 250—51. 1. April und 3. Juni.)

R. Schmitt und **M. Andresen,** *Ueberführung des p-Amidophenols in Tri- und Tetrachlorchinon, sowie in Trichloramidophenol und Trichlorchinonchlorimid.* Vorläufige Mittheilung. Während salzsaures p-Amidophenol mit Chlorkalksolution und einem geringen Ueberschusse von Salzsäure, sowie unter Vermeidung von Abkühlung Chinonchlorimid giebt, bildet sich, wenn man es in heisser conc. Salzsäure auflöst und die siedende Lösung so lange mit Chlorkalksolution versetzt, bis sie eine rein gelbe Farbe angenommen hat, ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon in grossen gelben, blättrigen Krystallen. Um das Trichlorchinon in dem Gemenge in Tetrachlorchinon überzuführen und so letzteres als Endproduct rein zu gewinnen, haben die Vff. die Krystallmasse mit stark rauchender Salzsäure digerirt, in der Voraussetzung, dass das Trichlorchinon sich hierbei in Tetrachlorhydrochinon in gleicher Weise umsetzen werde, wie nach Wöhler die Ueberführung des Chinons in Monochlorchinon mittels Salzsäure gelingt. Dieser Process musste einen regelmässigen Verlauf nehmen, da die Bildung von Zwischenproducten ausgeschlossen war. Die Behandlung mit Salzsäure wurde so lange fortgesetzt, bis die Krystallmasse eine gleichmässig gelbweisse Farbe angenommen hatte und sich nicht ...bar veränderte. Eine Trennung des Tetrachlorchinons von dem Tetrachlor... führten die Vff. nicht aus, sie digerirten vielmehr das abfiltrirte Gemenge ...ndungen mit concentrirter Salpetersäure und es gelang hierdurch, die ganze ...nes Tetrachlorchinon umzusetzen.

...f. haben weiter eine Chlorkalksolution auf salzsaures p-Amidophenol, welches ...er Salzsäure suspendirt und mit Eiswasser abgekühlt war, einwirken lassen. ...det sich, sobald *so viel Chlorkalk*, als 2 Mol. Chlor entsprechen, zugesetzt ist,

eine klare hellgelbe Lösung, aus welcher sich durch Aether, nachdem die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt war, reines Trichlorchinon extrahiren lässt.

Lässt man die gelbe Lösung, ohne sie mit Wasser zu verdünnen, einige Minuten stehen, so scheidet sich ein Haufwerk von schönen weissen Krystallen ab, bestehend aus einem Gemenge von salzsaurem Di- und Trichloramidophenol, auf deren Trennung Vff. keine Zeit verwandt haben. Die Reaction tritt aber in eine weitere Phase, sobald man mit dem Zusatze der Chlorkalksolution fortfährt, nachdem die gechlorten Amidophenole bereits sich ausgeschieden haben. Es tritt dann plötzlich ein Punkt ein, wo die meisten Nädelchen tief gelb werden und eine andere Krystallform annehmen. Die ganze Masse besteht dann aus reinem Trichlorchinon.

Weiter haben die Vff. das so dargestellte Trichlorchinon, um auch obige Salzsäurereaction bei dem reinen Trichlorchinon nochmals zu prüfen, durch Salzsäure glattauf in Tetrachlorhydrochinon übergeführt.

Zersetzt man die Mutterlauge von Trichlorchinon mit Wasser, so scheidet sich mehr Trichlorchinon, welches aber mit niedriger gechlorten Chinonen verunreinigt ist, aus.

Da die Vff. bei diesen Reactionen erkannten, dass der Process sich wesentlich verändert, wenn man verdünnte Chlorkalklösung anwendet, d. h. dass die Verdünnung der Salzsäure eine Rolle spielt, so liessen sie, um diese Complication auszuschliessen, gasförmiges Chlor auf in stärkster rauchender Salzsäure suspendirtes p-Amidophenol bis zur Sättigung einwirken. Die Bildung von Trichlorchinon wird bei dieser Reaction vollständig vermieden, wenn man durch fortwährendes Umschütteln dafür sorgt, dass keine Partie der Amidoverbindung an den Wänden haftet, und so mit Chlor in Berührung kommt, ohne von concentrirter Salzsäure benetzt gewesen zu sein. Das ganze p-Amidophenol wird quantitativ auf diese Weise in salzsaures Trichloramidophenol, $C_6Cl_3H{OH \atop NH_2}$, umgesetzt.

Aus dem salzsauren Trichloramidophenol haben die Vff., indem sie die wässerige Lösung mit Chlorkalksolution behandelten, das schön krystallisirende und ausserordentlich beständige Trichlorchinonchlorimid, $C_6HCl_3{NCl \atop > \atop O}$, dargestellt.

Dieses so beständige Trichlorchinonchlorimid ist ein ausserordentlich reactionsfähiger Körper, so dass, von ihm ausgehend, die Umsetzungsproducte der Chinonchlorimide in leichter Weise zu studiren sind, was bei dem einfachen Chinonchlorimid deshalb so schwierig ist, weil bei diesem so leicht selbst durch freiwillige Zersetzung huminöse, wenig zugängliche Verbindungen entstehen. Die Vff. behalten sich das Studium dieser Verbindung vor, können aber schon jetzt mittheilen, dass durch die Einwirkung der aromatischen Amine, sobald diese in alkoholischer Lösung mit dem Trichlorchinonchlorimid in Verbindung treten, prachtvoll schön krystallisirende Körper entstehen. Näher studirt wurde in dieser Richtung bis jetzt die Einwirkung von Dimethylanilin. Mischt man die alkoholische Lösung der beiden, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Haufwerk von zolllangen Nadeln mit schönstem grünen Metallglanze ab. Der Körper löst sich nicht im Wasser, leicht in heissem Alkohol, und diese Lösung färbt die thierische Faser, besonders Seide, tief grün. Gegen Alkalien ist er beständig, mit Säuren erleidet er eine interessante Umsetzung, über die bald weiter berichtet wird. (Journ. prakt. Chem. **23.** 435—39. 16. [1.] April. Dresden, Polytechnikum.)

E. Carstanjen, Ueber *Phloron und Xylochinon.* Aus einer grösseren Menge sogen. gelber Carbolsäure, welche nach dem Auskrystallisiren des Phenols hinterbleibt, wurde durch fractionirte Destillation ein Oel gewonnen, welches mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure destillirt, etwa 50 g sogen. rohes Phloron lieferte. Durch Umkrystallisiren aus der heissen alkoholischen Lösung gewann man den Körper rein in Form schöner goldgelber Nadeln mit dem Schmelzp. 123,5°. Die Analyse ergab 70,5 C und 6,1 H. Für das Xylochinon berechnet sich 70,6 C und 5,9 H. In der alkoholischen Mutterlauge war noch ein anderer Körper von niedrigem Schmelzpunkte enthalten, der sich nicht unmittelbar von dem Xylochinon trennen liess. Er wurde deshalb in die Hydroverbindung durch Einleiten und Erwärmen mit schwefliger Säure umgewandelt und hierbei zeigte sich, dass zwei verschiedene Substanzen entstehen, welche durch Benzol getrennt werden können: Hydroxylochinon, welches in kochendem Benzol sehr schwer löslich ist, und eine darin leicht lösliche Hydroverbindung, welche durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Toluchinon, $C_7H_6O_2$, umgewandelt werden konnte. Das sog. Phloron besteht also aus zwei verschiedenen, nicht isomeren Chinonen, dem *Toluchinon* und dem *Xylochinon*, welches, wie besondere Versuche wahrscheinlich machen, jedenfalls von dem p-Xylol abstammt, also p-Xylochinon ist. Das Toluchinon verdankt wahrscheinlich einem Xylenol seinen Ursprung, und zwar wäre dies dann ein Meta- oder Ortho-Xylenol, in welchem

die Hydroxylgruppe zu einer Methylgruppe in der Parastellung steht, vielleicht das flüssige Xylenol von Jacobsen.

Da das Xylochinon aus einem Phenol (der gelben Carbolsäure) entstanden war, so lag es nahe, aus Xylol die entsprechende Hydroxylverbindung darzustellen und die Sulfosäure der letzteren mit Braunstein zu destilliren, um Xylochinon zu gewinnen. Käufliches Xylol, bei 139—140° siedend, lieferte auf diese Weise ein Xylochinon, welches sich mit dem oben beschriebenen ganz identisch erwies.

Von den Derivaten des p-Xylochinons hat Vf. zunächst die Hydroverbindung durch Einwirkung von schwefliger Säure dargestellt. Dieselbe wurde in prachtvoll irisirenden Blättern erhalten, wenn man sie in einem Platinlöffel durch rasches Erhitzen sublimirte. Durch concentrirte Salzsäure wurde aus dem p-Xylochinon eine Substanz erhalten, welche Vf. zunächst für Monochlorhydroxylochinon hielt, jedoch gab dieselbe nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol eine bei 148—150° schmelzende, in nadelförmigen Krystallen sich abscheidende Substanz, deren Analyse nicht mit der Formel jener Verbindung stimmte und welche bei der Oxydation durch Eisenchlorid, Chromsäure oder Salpetersäure überraschender Weise übereinstimmend neben Monochlorxylochinon hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 175° lieferte, die sich bei der Analyse als Dichlorxylochinon erwiesen. Hiernach musste angenommen werden, dass die Hydroverbindung keine einheitliche Substanz war, was sich denn auch durch Versuche bestätigte, welche erwiesen, dass durch Einwirkung von Salzsäure auf das Xylochinon nicht blos Monochlorhydroxylochinon, sondern zugleich auch Dichlorhydroxylochinon entstanden war. Die bisher angenommene Ansicht über die Einwirkung von Salzsäure auf ein Chinon kann also nicht die richtige sein. Nach derselben soll aus Chinon, $C_6H_4(O_2)$, zunächst $C_6H_4(OH)(OCl)$ entstehen, aus welchem sich dann durch Umlagerung Monochlorhydrochinon, $C_6H_3Cl(OH)_2$, bildet. Der Vf. kommt vielmehr zu der Ansicht, dass die Einwirkung der folgenden Gleichung entspricht:

$$3C_6H_4{}^{O}_{O} + 3{}^{H}_{Cl} = C_6H_4{}^{OH}_{OH} + C_6H_3Cl{}^{OH}_{OH} + C_6H_2Cl_2{}^{OH}_{OH}.$$

Beim Xylochinon muss der Process nach Einführung zweier Chloratome sein Ende erreichen, da keine weiteren substituirbaren Kohlenstoffatome vorhanden sind. Das Product der Einwirkung von Salzsäure auf Xylochinon wird also aus Monochlorhydroxylochinon, Dichlorhydroxylochinon und Hydroxylochinon bestehen. Mit der Nachweisung des letzteren ist der Vf. eben noch beschäftigt. Ferner theilt er mit, dass Versuche mit gewöhnlichem Chinon, welche er in Gemeinschaft mit A. Ehrenberg begonnen hat, bereits constatirt haben, dass die Salzsäure sich keineswegs anlagert, sondern dass ebenfalls Gemenge verschiedenfach gechlorter Hydrochinone entstehen.

Von weiteren Derivaten des Xylochinons hat Vf. zunächst nur noch das Product der Einwirkung von freiem Brom auf Xylochinon untersucht, welches als Dibromxylochinon erkannt wurde. (Journ. prakt. Chem. **23.** 421—35. 16. April. [März.] Leipzig, Kolbe's Laboratorium.)

Edward J. Hallock, Ueber neue *Phenolderivate.* (Siehe S. 149). *p-Brom-o-Nitrophenetol* wird leicht erhalten, wenn man auf Phenetol in der Kälte Brom einwirken lässt und das gut ausgewaschene Product mit starker Salpetersäure behandelt. Durch Umkrystallisiren wird ein bei 47° schmelzendes Bromnitrophenol erhalten. Dasselbe besitzt einen angenehm aromatischen Geruch und giebt mit Zinn und Salzsäure, übereinstimmend mit den Angaben von Stebbins, p-Brom-o-Amidophenol. Es wurde ferner ein Versuch zur Darstellung von o-Brom-p-Nitrophenetol durch Einwirkung von Brom auf eine alkoholische Lösung von p-Nitrophenetol gemacht. Die Einwirkung war nicht bestimmt und das Product nicht rein. Wurde Wärme angewendet, so erhielt man eine bei 54° schmelznde Verbindung, deren Menge zu einer Analyse zu gering war. Bei höheren Temperaturen entstand ein ganz verschiedener, bei 138° schmelzender Körper. Nach dem Procentgehalte an Brom ist er ein Monobromnitrophenetol. Er ist verunreinigt mit einem gelben Farbstoffe.

o-Chlor-p-Nitrophenetol lässt sich leicht aus p-Nitrophenetol durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure erhalten. Es bildet ein gelbes Oel, welches zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die nach dem Umkrystallisiren bei 77° schmilzt. Das früher (a. a. O.) erwähnte p-Chlor-o-Nitrophenetol schmilzt bei 61°. Folgende Zusammenstellung der Schmelz- nnd Siedepunkte zeigt, wie bedeutend die isomeren Verbindungen differiren.

p-Chlorphenetol	siedet bei 233°	nach Lippmann
o-Chlorphenetol	„ 208°	nach Beilstein
p-Chlorphenetol	„ 210°, schmilzt bei 21°	nach Beilstein
o-Nitrophenetol	„ 258°	„ Groll
p-Nitrophenetol	schmilzt bei 58°	nach Fritzsche
o-Chlor-p-Nitrophenetol	„ 77°	„ Hallock
p-Chlor-o-Nitrophenetol	„ 61°	„ Faust
o-Brom-p-Nitrophenetol	„ 138°	„ Hallock
p-Brom-o-Nitrophenetol	„ 47°	„ Hallock.

(Amer. Chem. Journ. **3.** 20—21. März. Atlantia, Ga., Ver.-St.)

C. Loring Jackson und **J. Flemming White**, Ueber *substituirte Benzaldehyde.* p-Chlorbenzaldehyd, C_6H_4ClCOH, wurde erhalten durch dreitägiges Erhitzen von 10 g p-Chlorbenzylbromid, Schmelzp. 48°, mit 14 g Bleinitrat und 100 g Wasser am Rückflusskühler, im Kohlensäurestrome und darauf folgender Destillation, ebenfalls im Kohlensäurestrome. Er bildet lange weisse, bei 47° schmelzende Nadeln, welche leicht sublimiren und in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht löslich sind. Es wurden ferner die folgenden substituirten Aldehyde dargestellt:

p-Brombenzaldehyd, C_6H_4BrCOH,
p-Jodbenzaldehyd, C_6H_4JCOH,
m-Brombenzaldehyd, C_6H_4BrCOH,
o-Brombenzaldehyd, C_6H_4BrCOH.

(Amer. Chem. Journ. **3.** 30—33. März.)

Ad. Claus und **Aug. Lade**, *Brom und o-Nitrobenzoësäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1168—71. 23. [5.] Mai. Freiburg i. B.)

C. Th. Thompson, Ueber die *Nitrirung von Benzoylcyanid und seiner Derivate.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1185—88. 23. [2.] Mai. Cambridge.)

J. Plöchl, Ueber Einwirkung von *Blausäure auf Hydrobenzamid.* Forts. von S. 52. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1139—43. 23. Mai. [29. April.] München.)

Victor Meyer und **F. P. Treadwell**, Ueber eine neue Reihe *flüchtiger organischer Basen.* Durch Reduction der von V. Meyer und Züblin erhaltenen Nitrosoketone mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure erhält man eine Reihe wohl charakterisirter sauerstofffreier Basen von der Zusammensetzung $C_nH_{2n-4}N_2$, welche ohne Zersetzung destilliren und deren erste Glieder durch die Eigenschaft charakterisirt sind, sich mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, ähnlich wie das Chloral, zu schön krystallisirten Verbindungen zu vereinigen. Die Vff. wollen diese Basen, gemäss ihrer Entstehung aus den Nitrosoderivaten der Ketone als *Ketine* bezeichnen, und werden über dieselben demnächst eingehendere Mittheilung machen. Ein Glied der Reihe, das *Dimethylketin*, ist bereits im Jahre 1879 von H. Gutknecht in Form des Platinsalzes rein erhalten worden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1150. 23. [11.] Mai. Zürich.)

A. R. Leeds, Ueber die directe *Umwandlung aromatischer Amine in die entsprechenden Azoverbindungen.* In einer früheren Mittheilung hat der Vf. gezeigt, dass, wenn mit Wasserstoff gesättigtes Palladiumblech einige Tage lang in Berührung mit Wasser und gereinigter Luft gelassen wird, eine gewisse Menge von Wasserstoffsuperoxyd entsteht, welches sich auf verschiedene Weise qualitativ nachweisen und auch quantitativ bestimmen lässt. Der Versuch wurde angestellt, um zu finden, durch welche Reactionen Benzol nach den Versuchen von Hoppe-Seyler durch Berührung mit Palladiumwasserstoff in Phenol umgewandelt wird. Dies geschieht nach dem Vf. durch Substitution von Hydroxyl für Wasserstoff und nicht, wie Hoppe-Seyler annimmt, durch Einwirkung von Sauerstoff, der bei der Oxydation des nascirenden Wasserstoffes activ geworden ist; Vf. erhielt durch Kochen von Benzol mit Wasserstoffsuperoxyd Phenol. Hierbei wird etwas Oxalsäure und eine braune Substanz gebildet. Durch dieselbe Behandlung wurde Naphtalin theilweise in Naphtol und Anthracen, vollständig in Anthrachinon umgewandelt. Phenol und Naphtol werden bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserstoffsuperoxyd wenig angegriffen, beim Erwärmen damit aber in theerige Substanzen verwandelt. Nitrobenzol und Benzolsulfosäure werden nicht angegriffen. Diphenylamin, Dimethylanilin, Naphtylamin, Xylidin und o-Toluidin, in Eisessig gelöst und mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, geben grösstentheils theerige Producte, mit etwas Farbstoff gemischt. Unter diesen Producten wurden keine krystallinischen Verbindungen, welche man durch Sublimation, sowie durch Lösungsmittel isoliren konnte, erhalten. p-Toluidin ging bei gleicher Behandlung in p-Azotoluol (143—144°) über, welches in langen glänzenden orangegelben Nadeln krystallisirte, und Anilin gab Azobenzol. (Chem. N. **43.** 268. 10. Juni. [6.] Mai. *Amer. Chem. Soc.*; Ber. Chem. Ges. **14.** 1382—84.)

Vienne und **Steiner,** Ueber die *Herstellung des m-Toluidins.* Eine Mittheilung von Widman über diesen Gegenstand (**80.** 308) hat die Vff. zur Wiederholung dieses Versuches veranlasst, doch erhielten sie ein negatives Resultat. Sie verfuhren wie folgt: Zuerst wurde Benzoylaldehyd durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure nitrirt und das Product in Wasser gegossen; nach 12 Stunden bildeten sich gelbliche, schuppenförmig vereinigte Nadeln, welche von einem Oele imprägnirt waren. Die Krystalle wurden abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, wonach sie die Zusammensetzung $C_6H_4(NO_2)COH$ hatten. Durch Einwirkung von Phosphorchlorid (5 Thle. Substanz auf 9 Thle. PCl_5) auf die geschmolzenen und bei 100° getrockneten Krystalle, wobei man für Abkühlung sorgte, wurde ein Oel erhalten, welches man mit Wasser vermischte; es erstarrte hierauf nach kurzer Zeit und verwandelte sich in eine graue, in Alkohol lösliche Substanz, welche nadelförmige Krystalle von der Form $C_6H_4(NO_2)CCl_2H$ lieferte. Bei diesen Operationen darf die Temperatur nicht über 16° steigen. Die Reduction dieses chlorhaltigen Productes führte zu Resultaten, welche mit den von Widman erhaltenen nicht übereinstimmten. Mit Natriumamalgam, mit Zink oder Zinn und Salzsäure, sowie auch auf galvanischem Wege erhielt man durch Fällung der alkoholischen Lösungen mit Wasser eine gelbe, in Alkohol lösliche Substanz, welche stets beim Abdampfen ihrer alkoholischen Lösungen eine harzige Substanz gab, deren Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{13}N_2ClO_2$ entsprach. (Bull. Par. **35.** 428—29. [20.*] April. Paris, Soc. Chim.)

Otto Mühlhäuser, *o-Anisidin und Amidodimethylhydrochinon.* (Inaug.-Dissertat. Zürich 1880; Lieb. Ann. **207.** 236—56, zum Theil bereits früher berichtet, Mitte April. [12. Dec.] Zürich, Meyer's Labor.; C.-Bl. 1880. 422.)

M. Kuhara, Ueber das *Phtalimid.* Remsen und Fahlberg haben gezeigt, dass wenn o-Sulfobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak behandelt wird, Benzoylsulfimid entsteht, $C_6H_5C_6SO_2NH$. Es ist wahrscheinlich, dass zuerst das normale Chlorid der Säure entsteht und dieses dann mit Ammoniak in das Ammoniumsalz der Sulfaminbenzoësäure übergeht, welche ihrerseits mit Salzsäure das Sulfimid giebt. Hiernach lag der Gedanke nahe, dass Phtalsäure, in ähnlicher Weise behandelt, Phtalimid geben würde. Vf. hat deshalb auf Veranlassung von Remsen einige hierauf bezügliche Versuche gemacht.

Phtalylchlorid wurde nach der Methode von Ador durch Kochen von 1 Mol. Phtalsäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid dargestellt. Bei der Behandlung mit Ammoniak und darauf folgendem Zusatze von Salzsäure entstand ein reichlicher Niederschlag. Dieser löste sich leicht beim Erhitzen und gab beim Abkühlen ein Gemenge weisser Krystalle, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol schöne durchsichtige rhomboëdrische Krystalle von der Formel des Phtalimids, $C_6H_4(CO)_2NH$, lieferten; allein die Substanz ist doch durchaus verschieden von dem Phtalimid. Sie ist löslich in kaltem Alkohol und Wasser, leichter in siedendem Alkohol und Wasser, während Phtalimid in kaltem Alkohol und Wasser unlöslich ist. Sie schmilzt unter Zersetzung und sublimirt in Flocken; sie löst sich in conc. Schwefelsäure und Wasser, woraus sich Phtalsäureanhydrid abscheidet. Sie schmilzt bei 192°, das Imid aber bei 230°; sie giebt keinen Niederschlag mit Silbernitrat. Jedenfalls ist sie hiernach mit dem Phtalimid isomer. Nach der Annahme von v. Gerichten ist es wahrscheinlich, dass das Phtalylchlorid $C_6H_4CCl_2COO$, oder eine Mischung dieser Substanz mit Normalchlorid ist. Ist diese Annahme richtig, so erklärt sich die Bildung eines isomeren Phtalimides leicht. Wirkt Ammoniak auf jenes Chlorid ein, so muss ein Product von der Formel $C_6H_4C(NH)COO$ entstehen, welches mit dem Phtalimid isomer ist. Eine genaue Untersuchung des Productes war nicht möglich, da es dem Vf. an Material gebrach und eine Wiedergewinnung desselben nicht gelingen wollte.

Bei den folgenden Versuchen wurde gefunden, dass, wenn Phtalylchlorid mit Ammoniak und Salzsäure behandelt wird, Phtalsäureanhydrid entsteht; dasselbe entsteht auch, wenn phtalaminsaures Ammon mit Salzsäure behandelt wird. Löst man das Phtalylchlorid in Ammoniak und concentrirt die Lösung auf ein kleines Volum, so scheidet sich Phtalaminsäure, $C_6H_4.COOH.CONH_2$, ab, welche identisch mit der nach Marignac's Angaben aus Phtalsäureanhydrid erhaltenen ist. Die Relation zwischen dem Phtalsäureanhydrid, der Phtalaminsäure, dem Phtalimid und dem Phtalylchlorid lassen annehmen, dass alle diese Körper eine ähnliche Structur haben. Die Phtalaminsäure wurde aus dem phtalsauren Ammonium durch Erhitzen erhalten, und die einzige Art, in welcher sie hierbei entstehen kann, muss der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}COONH_4\\COONH_4\end{cases} - NH_3 - H_2O = C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\COOH\end{cases}$$

entsprechen. Wird die Phtalaminsäure erhitzt, so giebt sie Wasser ab und geht in Phtalimid über, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\COOH\end{cases} - H_2O = C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CO\end{Bmatrix}NH$.

Es ist möglich, dass hierbei die isomere Verbindung $C_6H_4.C(NH).COO$ entstehen könnte, doch ist diese Bildung nicht wahrscheinlich. Da man hiernach nicht mit positiver Gewissheit entscheiden kann, welches die Formel des Phtalimids ist, so spricht die Wahrscheinlichkeit zu Gunsten der oben angenommenen.

Wird Phtalylchlorid mit gasförmigem Ammoniak behandelt, so geht es direct in Phtalimid über, welches genau die Eigenschaften des von LAURENT und MARIGNAC beschriebenen besitzt. Die Ausbeute ist sehr gut, nahezu quantitativ. Nimmt man für das Phtalimid die bekannte Formel an, so kann es nur auf einem Wege aus dem Chlorid entstehen, nämlich nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}COCl\\COCl\end{cases} + 3NH_3 = C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH + 2NH_4Cl.$$

Hiernach aber muss dem Chlorid die Normalstructur zukommen, während es nach v. GERICHTEN $C_6H_4.CCl_2.COO$ ist. Es ist möglich, dass eine mit dem Phtalimid isomere Substanz entsteht, wenn Phtalchlorid mit Ammoniak behandelt wird, und dass diese nachher freiwillig in das Imid übergeht.

Vf. hat auch noch einige Derivate von der weniger genau studirten Phtalaminsäure dargestellt. Als bequeme Art der Darstellung erwies sich das Einleiten von Ammoniak in einen Ballon, welcher gelinde erwärmtes Phtalsäureanhydrid enthielt. Eine sehr lebhafte Reaction tritt ein, die Masse schmilzt augenblicklich und erstarrt bald darnach. Das Product besteht fast ganz aus reinem Imid. Man versetzt es mit überschüssigem Barytwasser und kocht, leitet nach dem Abkühlen Kohlensäure ein und concentrirt das Filtrat. Das Barytsalz der Säure krystallisirt nicht aus wässeriger Lösung, welche zuletzt syrupartig wird. Wird Alkohol zugesetzt, so erhält man das Salz als weisses, amorphes, in Alkohol völlig unlösliches Pulver von der Formel $(C_6H_4.CONH_2.CO_2)_2.Ba$. Durch Zusatz der Lösung dieses Salzes mit einer äquivalenten Menge von Kaliumsulfat wurde das Kaliumssalz erhalten. (Amer. Chem. Journ. **3.** 26—30. März. John Hopkins Univers.)

C. Liebermann, *Zur Constitution der Sulfhydantoïne und Sulfurethane.* Ausführliche Mittheilung. (LIEB. Ann. **207.** 121—67; C.-Bl. **79.** 645; **80.** 212. 312. 692.)

Gustav Schultz, Untersuchungen über die *Diphenylbasen.* In einer Einleitung bespricht der Vf. die molekulare Umlagerung der Hydrazokörper unter dem Einfluss von Mineralsäuren und theilt dann zwei Arbeiten mit: 1) Ueber das *Benzidin* (*α-Diamidodiphenyl*) von H. SCHMIDT und G. SCHULTZ und 2) über *Diphenylin* (*β-Diamidodiphenyl*) von G. SCHULTZ, H. SCHMIDT und H. STRASSER. Diese Arbeiten beschäftigen sich mit den beiden aus Hydrazobenzol durch Umlagerung gebildeten Diamidodiphenylenen, dem Benzidin und dem Diphenylin (β-Diamidodiphenyl, Isobenzidin, Isodiamidodiphenyl). In Betreff des ersteren ist besonders gezeigt, dass das aus ihm entstehende Dioxydiphenyl (γ-Diphenol) mit dem aus Diphenyldisulfosäure gewonnenen Dioxydiphenyl identisch ist; von dem Diphenylin wird bewiesen, dass es mit dem aus Isodinitrodiphenyl erhaltenen Diamidodiphenyl identisch; dass es o-Amido-p-Amidodiphenyl ist und ein Dioxydiphenyl (o-Diphenol) liefert, welches auch beim Schmelzen von Phenol-p-Sulfosäure und Phenol-o-Sulfosäure mit Kalihydrat oder Natronhydrat entsteht (vergl. S. 369). — In einer Schlussfolgerung spricht Vf. über die *Constitution der Diphenylderivate,* in welcher er eine Uebersicht über diejenigen Diphenylderivate und ihre Homologen giebt, deren Constitution entweder vollständig, oder doch bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt ist (LIEB. Ann. **207.** 311—368. 7. Mai.)

Karl Amthor, Producte der *trockenen Destillation der Terpenylsäuren.* Vf. beschreibt die Darstellung einer grösseren Menge von Terpenylsäure durch Destillation von Terpentinöl mit wässeriger Chromsäuremischung. Die Analyse der Barytsalze derselben ergab die Zusammensetzung $C_8H_{12}BaO_5 + 1^1/_2H_2O$. Die trockene Destillation derselben ergab: 1. Terakrylsäure (KRAFFT) $C_8H_{12}O_2$, Siedep. 217—218°; 2. ein in Wasser lösliches Lacton, $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 202—204°; 3. ein in Wasser unlösliches Lacton, $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 210—212°; 4. ein indifferentes, nicht näher untersuchtes Oel; 5. eine in Wasser lösliche, nicht näher untersuchte schmierige Säure. Die Terakrylsäure geht beim Behandeln mit rauchender Bromwasserstoffsäure und unter Wasser in ein Lacton, $C_7H_{12}O_2$, Siedep. 203—204° über; mit Brom giebt sie ein einfach gebromtes Lacton, $C_7H_{11}BrO_2$. (Arch. Pharm. [3.] **18.** 356—369. Ende Mai. Gotha.)

H. E. Armstrong und **N. C. Graham,** Ueber einige *Naphtalinderivate.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 133—143; C.-Bl. 1881. 53.)

Fr. Graeff, Beiträge zur Kenntniss der *Naphtalinreihe:* Producte der trocknen Destillation verschiedener Salze der Azonaphtoësäure. Nitronaphtonitril. Nitro-α-Naphtoësäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1061—66. 9. Mai. [19. April.] Freiburg i. B.)

H. Ost, Ueber die Verbindungen der *Mekonsäuregruppe*. Forts. von 1879. S. 471. Die Mekonsäure, $C_7H_4O_7 = C_5HO_2\begin{cases}OH\\(COOH)_2\end{cases}$, ist eine zweibasische Oxysäure. Leitet man in eine alkoholische Lösung derselben anhaltend Salzsäuregas, so entsteht nach Versuchen von **Mennel** reiner Diäthyläther, $C_5HO_2\begin{cases}OH\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$, dessen Silbersalz, $C_5HO_2\begin{cases}OAg\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$, mit überschüssigem Jodäthyl gekocht, den Triäthyläther, $C_5HO_2\begin{cases}OC_2H_5\\(COOC_2H_5)_2\end{cases}$, liefert. Letzterer krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln von 61° Schmelzp. und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Reibstein hat einige *Abkömmlinge der Komensäure*, $C_6H_4O_5 = C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ untersucht. Die Säure selbst zu nitriren, gelang nicht; aus ihrem Aether dagegen erhält man durch Einwirkung von Salpetersäurehydrat oder von salpetriger Säure bei Ausschluss von Wasser Nitrokomensäureäther, $C_5H(NO_2)O_2\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\end{cases}$, welcher in gelben Nadeln krystallisirt, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung giebt und gut krystallisirende Salze bildet. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, giebt er unter Abspaltung von Aethyl *Amidokomensäure*, $C_5H(NH_2)O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$.

Dieselbe krystallisirt in feinen farblosen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, giebt mit Eisenchlorid eine schöne indigblaue Färbung und bildet mit Säuren unbeständige, durch Wasser zerlegbare Salze. Durch anhaltendes Kochen von Bromkomensäure mit Barytwasser hat Reibstein eine Oxykomensäure, $C_5HO_2\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}$, dargestellt, welche in sehr schönen, feinen, langen Nadeln mit 3 Mol. Wasser oder in kleinen Prismen mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und in Wasser ziemlich leicht, schwer in Aether löslich ist. Sie giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung. Ihr sauer reagirendes Ammonsalz, $C_5HO_2\begin{cases}(OH)_2\\COONH_4\end{cases}$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und eignet sich vortrefflich zur Reinigung der Säure; ihr Aether, $C_5HO_2\begin{cases}(OH)_2\\COOC_2H_5\end{cases}$, mittels Salzsäure dargestellt, krystallisirt schön; ihre basischen Salze sind gelb gefärbt; das Silbersalz schwärzt und zersetzt sich schon in der Kälte.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Komensäureäther entsteht *Komenamid*, $C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\CONH_2\end{cases}$, welches verschieden ist von der isomeren, als Komenaminsäure bezeichneten Verbindung. Letztere bildet sich, wie bekannt, leicht beim Kochen von Komensäure mit Ammoniak; sie ist ohne Zweifel eine einbasische Oxysäure wie die Komensäure. Mit ihrer Untersuchung ist man beschäftigt. Reibstein wird binnen Kurzem über seine Versuche ausführlich berichten.

Die Oxykomensäure bildet sich leicht und glatt aus der Bromkomensäure beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Bromwasserstoffsäure, wodurch ihre Darstellung sehr einfach wird. Man suspendirt sehr fein gepulverte Komensäure in Wasser und trägt langsam unter guter Abkühlung 1 Mol. Brom ein, kocht die bromwasserstoffhaltige Lösung (aus welcher beim Stehen die Bromkomensäure auskrystallisiren würde) eine Stunde und verdampft zur Trockne. Die rückständige, dunkel gefärbte Oxykomensäure wird durch Umkrystallisiren mit Thierkohle oder durch Ueberführung in das Ammonsalz gereinigt. Bei sorgfältiger Arbeit entsteht hierbei keine Spur Oxalsäure.

Behandelt man Oxykomensäure mit Brom (2 Mol.) und Wasser, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_5H_3BrO_5 + H_2O$, vermuthlich $C_4H_2BrO_3.COOH$, nach der Gleichung:

$$C_6H_4O_6 + 2Br_2 + H_2O = C_5H_3BrO_5 + CO_2 + 3HBr.$$

Eine um 1 Mol. Kohlensäure ärmere Verbindung, $C_4H_3BrO_3 + H_2O$, hat Vf. bei der Einwirkung von 2—3 Mol. Brom auf Pyromekonsäure erhalten. Die zunächst gebildete Brompyromekonsäure, $C_5H_3BrO_3$, wird durch die Bromwasserstoffsäure leicht weiter verändert, wahrscheinlich unter Bildung von Oxypyromekonsäure, $C_5H_4O_4$ (welche indess noch nicht isolirt worden ist); diese würde dann durch mehr Brom eine ähnliche Umwandlung erleiden wie Oxykomensäure:

$$C_5H_4O_4 + 2Br_2 + H_2O = C_4H_3BrO_3 + CO_2 + 3HBr.$$

Die Verbindung $C_5H_4BrO_5$ krystallisirt in kleinen rhomboïdischen Täfelchen und zersetzt sich schon bei 120°; die Säure $C_4H_3BrO_3$ bildet compacte Prismen, welche bei 109° unzersetzt schmelzen und dabei sublimiren. Beide sind in Wasser sehr leicht löslich und lösen sich auch in Aether; beide geben mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung. Mit der Untersuchung dieser Substanzen und ihrer Bildung ist Vf. beschäftigt.

Bei der Reduction der Nitropyromekonsäure entsteht neben Amidopyromekonsäure stets die isomere Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3$, in kleinerer Menge. Leicht gewinnt man letztere Verbindung aus der Oxypyromekazonsäure, $C_5H_5NO_4$, durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure. Die in sehr schönen rhombischen Tafeln krystallisirende, ziemlich beständige Pyromekazonsäure bildet eine Diacetylpyromekazonsäure, $C_5H_3(C_2H_3O)_2NO_3$, mit Bromwasser Monobrompyromekazonsäure, $C_5H_4BrNO_3$, deren salzsaures Salz aus conc. Salzsäure in langen Nadeln anschiesst und durch Wasser zerlegt wird.

Suspendirt man fein gepulverte Pyromekazonsäure in absolutem Aether und trägt unter guter Abkühlung 1 Thl. Salpetersäurehydrat ein, so werden glatt 2 Atome Wasserstoff herausgenommen. Der neue Körper, $C_5H_3NO_3$, welchen Vf. Pyromekazon nennt, löst sich nicht in Aether, leicht in Wasser, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, ist an sich geruchlos, färbt die Epidermis intensiv violet und verbreitet dabei einen eigenthümlichen, entfernt an Jod erinnernden Geruch. Er krystallisirt aus absolutem Aethyl- oder Methylalkohol in farblosen Nädelchen von der Zusammensetzung $C_5H_3NO_3 + C_2H_5.OH$, resp. $C_5H_3NO_3 + CH_3.OH$, welche bei 100° Alkohol abgeben, aber zugleich partiell zersetzt werden.

Diese Doppelverbindungen verhalten sich chemisch wie die ursprüngliche Substanz. Löst man Pyromekazon in kaltem Wasser, so scheiden sich beim längeren Stehen glänzende kleine Oktaëder aus, deren Zusammensetzung noch nicht sicher ermittelt werden konnte, weil sie in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind oder von ihnen zersetzt werden. Durch wässerige schweflige Säure wird Pyromekazon leicht und glatt schon in der Kälte zu Pyromekazonsäure reducirt.

Wird Pyromekazonsäure, statt in Aether, in Eisessig suspendirt und Salpetersäurehydrat hinzugetropft, so entsteht ebenfalls zunächst Pyromekazon; mit mehr Salpetersäure dagegen geht dieser Körper in Lösung, und nach kurzer Zeit krystallisiren derbe, gelbliche Prismen aus von der Zusammensetzung $C_5H_2(NO_2)NO_3 + H_2O$, Nitropyromekazon. (Mit Aether entsteht dieser Körper nicht.) Löst man diese Nitroverbindung in kaltem Wasser, worin sie leicht löslich ist, so tritt nach einiger Zeit, sofort beim gelinden Erwärmen auf 30—40°, eine lebhafte Gasentwickelung ein, und gleichzeitig scheiden sich schwer lösliche, gelbe Blättchen aus. Das Gas ist reine Kohlensäure und die Blättchen bestehen aus reiner Nitropyromekazonsäure, $C_5H_4(NO_2)NO_3$. Es findet Wasserzersetzung statt; der Wasserstoff reducirt einen Theil des Nitropyromekazons zu Nitropyromekazonsäure, während der andere Theil durch den Sauerstoff zu Kohlensäure oxydirt wird. Es gaben $2^1/_2$ g Substanz 0,32 g Nitropyromekazonsäure und über 100 ccm durch Kalilauge vollständig absorbirbare Kohlensäure. Glatt und ohne Gasentwickelung verläuft der Reductionsprocess mittels wässeriger schwefliger Säure; $1^1/_4$ g Substanz gaben hier ca. 1 g Nitropyromekazonsäure. Letztere Verbindung ist eine aus vielem Wasser in goldgelben Blättchen krystallisirende einbasische Säure; sie giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Aus der Amidopyromekonsäure entsteht kein dem Pyromekazon analoges Oxydationsproduct.

Pyromekazon und Nitropyromekazon gleichen durchaus der vom Vf. früher als Nitrosodipyromekonsäure beschriebenen Verbindung; sie nehmen in Berührung mit wässeriger schwefliger Säure glatt 2 Atome Wasserstoff auf und werden zum Theil schon durch Wasser reducirt:

$C_5H_3(NO)O_3(+ C_5H_4O_3)$ Nitrosopyromekonsäure	$C_5H_5NO_4$ Oxypyromekazonsäure
$C_5H_3NO_3$ Pyromekazon	$C_5H_5NO_3$ Pyromekazonsäure
$C_5H_2(NO_2)NO_3$ Nitropyromekazon	$C_5H_4(NO_2)NO_3$ Nitropyromekazonsäure.

Die leichte Reducirbarkeit theilen diese Verbindungen mit den Chinonen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. (Journ. prakt. Chem. **23**. 439—43. 16. April. *[März.] Leipzig,* KOLBE's Labor.)

Kleine Mittheilungen.

Rectification der Alkohole durch die combinirte Wirkung des leeren Raumes und der Kälte, von RAOUL PICTET. Eine specielle Eigenschaft der Flüssigkeiten besteht in ihrem Lösungsvermögen. Feste Körper, Flüssigkeiten und Gase können sich je nach ihrer Natur in Flüssigkeiten lösen, zufolge einer speciellen Modalität der allgemeinen Anziehungskraft, die gerade zwischen der Cohäsion und der Affinität steht! Nun fragt es sich, ob zwei Körper, wie Wasser und Alkohol, welche dieses Lösungsvermögen in flüssigem Zustande in hohem Grade besitzen, im dampfförmigen Zustande ohne analoge Wirkung auf einander sind oder, mit anderen Worten: ob der flüssige Aggregatzustand im Gegensatze zum gasförmigen specielle Eigenschaften zeigt, welche beim Uebergang in die Gasform ganz oder theilweise verloren gehen. Zur Beantwortung dieser Frage construirte Vf. eine Reihe von Glasapparaten, bestehend aus zwei durch eine Röhre von bestimmter Länge und einem innernen Durchmesser von 2—3 mm verbundenen Kugel von 1—2 l Inhalt. Er stellte eine Reihe titirter Weingeistlösungen von 9—10 p. c. Alkohol dar. Diese Lösungen kamen in die Glaskugeln, die man dann mittels einer Pumpe evacuirte, so dass der ganze Raum mit den aus der Mischung entwickelten Dämpfen gefüllt war. Dann schloss man die ausgezogene Spitze der zweiten Kugel mittels des Löthrohres und war nun in der Lage, Destillationen bei ganz geringen Temperaturdifferenzen vorzunehmen. Indem Vf. die eine Kugel mit dem ursprünglichen Weingeist in Wasser tauchte, dessen Temperatur zwischen 0 und 80° schwankte, und die andere Kugel in Wasser, dessen Temperatur nur 1° oder einige Zehntel unter 1° betrug, erhielt er die Condensationsprodukte, deren Zusammensetzung die Lösungsaffinität zu erkennen gestattete, die zwischen Wasser und Alkohol in dampfförmigem Zustande vorhanden sein konnte. Durch Wiederholung dieser Versuche mit Weingeist von verschiedenem Procentgehalt und anderen Temperaturintervallen zwischen Weingeist und Condensationsreservoir gelangte Vf. zu folgenden Schlüssen:

Das Gewicht der condensirten Flüssigkeit ist in der Zeiteinheit proportional dem Temperaturintervall zwischen der siedenden Flüssigkeit und dem Destillat. Das Gewicht des Destillates ist in der Zeiteinheit unabhängig vom inneren Drucke oder von der mittleren Destillationstemperatur. Die Analyse der Destillationsprodukte zeigt mit Rücksicht auf deren Dampfdichte, dass die Gase gegenseitig kein Lösungsvermögen auf einander besitzen.

Diese Resultate führten Vf. dazu, sofort ein Verfahren zur Rectification der Alkohole darauf zu basiren. Bringt man in eine Destillationsblase Lutter von 40—50 p. c. Alkohol, so hat man nur nöthig, die Blase mit dem Kühler einer Eismaschine, die durch Dampf oder Wasserkraft getrieben wird, in Verbindung zu setzen, um die spätere Destillation des Alkohols zu erhalten, wenn anders man vorher den Apparat luftleer gemacht hat. Noch mehr: da bei der Verdampfung des Alkohols die Luttertemperatur unter die Umgebungstemperatur sinken wird, so kann man die Destillation sogar durch die Wärme erhalten, welche von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur abgegeben wird. Indem man so Arbeit aufwendet, um die Eismaschine in Gang zu halten, braucht man keine Kohlen zu verbrennen, um den Lutter zu rectificiren, und die Circulation gewöhnlichen Wassers in den Kühlschlangen reicht vollständig aus. Hierzu kommt noch, dass der Alkohol bei diesen niederen Temperaturen Dämpfe entwickelt, deren Tension bei weitem höher ist als die Dämpfe des Wassers und der anderen im Lutter enthaltenen empyreumatischen Stoffe, wodurch die Rectification ebenfalls erleichtert wird. Die so erhaltenen Produkte sind von gutem Geschmacke und erster Qualität. (Revue univ. de la Brass. et Dist.; BIERBRAUER 1881, 54.)

Ueber japanischen Campher. Neben Seide und Thee bildet der Campher das wichtigste Exportprodukt Japans. Er geht hauptsächlich nach Europa und Amerika, woselbst er in erheblichen Mengen consumirt wird. Sein Preis betrug im Jahre 1876 zu London 65 Schill. pro 100 Pfd. und gegenwärtig 85 Schill., und zwar infolge seiner gesteigerten Consumtion in Indien und China. Zu Kobe, dem wichtigsten Exporthafen für Campher wurden 1876 13 und 14 Doll., gegenwärtig 21 Doll. für denselben bezahlt. Der Campher wurde bisher ausschliesslich aus der Provinz Tosa bezogen, doch beginnt man nun auch jetzt, denselben in Cichiou und Tchikousen zu gewinnen. Man kann ihn nicht wie das Getreide jedes Jahr von der Pflanze ernten, denn es muss der Campherbaum zuvor ein Alter von 300 Jahren erreicht haben, um in reichlicherem Maasse das Campherharz liefern zu können. In der Provinz Tosa, die lange Zeit ausschliesslich dies Produkt lieferte, sind die Bäume zur Zeit so weit erschöpft, dass man, um der Nachfrage genügen zu können, sich genöthigt sieht, selbst die Wurzeln der Bäume auszukochen. Doch liefern die Provinzen Higo, Tchikousen, Tchikpujo und Satsouma thatsächlich 10 000 Pfund Campher zum Export. (Monit. indust. **8.** 91; Ind.-Bl. **18.** 188—89. 18. Juni.)

Ueber Leuchtsteine, von J. GÄDICKE. Aus einem Vortrage in der Berliner polytechnischen Gesellschaft. Die Leuchtsteine sind ihrer chemischen Zusammensetzung nach Verbindungen

eines alkalischen Erdmetalles mit Schwefel, Sauerstoff und einer geringen Menge Wasser. Die reinen Schwefelverbindungen leuchten gar nicht. Es ist indessen die chemische Zusammensetzung allein nicht massgebend für die Leuchtkraft, da von zwei Substanzen gleicher Zusammensetzung die eine leuchten kann, während es die andere nicht thut. Es hängt vielmehr das Leuchten ausser von der richtigen chemischen Zusammensetzung noch von einem bestimmten Molekularzustande ab. Daher kommt es auch, dass z. B. ein aus gebrannter Perlmutter hergestellter Leuchtstein besser leuchtet, als solcher von gebrannten Austernschalen, dass ferner Kalkhydrat, als Material genommen, ein anderes Resultat liefert als Arragonit, obgleich in allen diesen Fällen Produkte von gleicher chemischer Zusammensetzung resultiren. Die chemische Analyse allein kann demnach zu keinem Resultat führen, und daher hat man auch die neuerdings rasch bekannt gewordene BALMAIN'sche Masse (Nr. 4 S. 36 etc.) noch nicht nachgemacht. Vf. hat, nachdem er die vorhandenen Vorschriften durchprobirt hatte, in etwa achtmonatlicher Arbeit 250 eigene Versuche machen müssen, um ein brauchbares Produkt zu erlangen. Er ist dabei zu dem Resultate gekommen, dass man den erforderlichen Molekularzustand auch auf künstlichem Wege erreichen kann, wenn man mit chemisch reinen Materialien arbeitet. Es ist auf diesem Wege auch möglich, die Substanz bis in die innersten Theile leuchtend zu bekommen, so dass man dieselbe, ohne ihrer Wirkung zu schaden, zum feinsten Pulver zerreiben kann, was bei der Verwendung als Anstrichfarbe wesentlich ist.

Der andere Theil des Vortrages bezieht sich auf die praktische Verwendung der Leuchtsteine. (D. Ind.-Ztg. **22.** 241—43. 15. Juni.)

Ueber verschiedene Bessemermethoden, von KAZETL. Nach einer Mittheilung des Vf.'s bestand die erste und älteste Methode des Bessemerns, die schwedische, darin, Roheisen mit 1—$1^1/_2$ p. c. Si direct bis zu dem gewünschten Punkte zu entkohlen, in der Regel ohne Zusätze, während man an Silicium reichere und an Mangan ärmere Roheisensorten nach englischem Verfahren vollständig entkohlte und mit Spiegeleisen auf den gewünschten Grad rückkohlte. Als man den schädlichen Einfluss des Siliciums und theilweise des Phosphors und die paralysirende Wirkung des Mangans kennen gelernt, entwickelte sich die deutsche Methode, nach welcher man mit an Silicium und Mangan reichem Roheisen so heisse Chargen erzeugte, dass man den zu heissen Stahl durch Zusatz kalter Abfälle kühlen musste, ein für die Verwendung von Schienenabfällen etc. zwar günstiges Verfahren, aber nicht empfehlungswerth wegen Entstehung eines ungleichförmigen und siliciumhaltigen Productes. Aus solchem siliciumreichen Eisen war kein eigentliches Flusseisen zu erzeugen, das Product enthielt trotz allen Blasens viel Silicium und zeigte damit eine gewisse Naturhärte, welche durch die Dichtheit der Güsse noch erhöht wurde. Nach dem THOMAS-GILCHRIST'schen Processe ist es nun möglich, ein richtiges Flusseisen oder weichen Stahl zu erzeugen, welcher sich in vielen Fällen dem Schweisseisen substituiren lässt und dem Bessemermetall ein weites Feld eröffnet. Beim Verbessemern von lichtem phosphorreichen Roheisen zu Witkowitz, Hörde und auf den rheinischen Stahlwerken fehlte wegen geringen Siliciumgehaltes die erste Periode, die Flamme war gleich voll und weiss und in der zweiten Hälfte sogar etwas rauchend und der Gang zeigte sich hinreichend heiss wegen sehr heissen Umschmelzens des Roheisens im Flammofen. Der Auswurf war selbst bei weniger heissem Gange unbedeutend und trat nur Spritzwurf ein. Sobald nach vollendeter Entkohlung die Flamme kurz wird und die Spectrallinien verschwinden, findet das Nachblasen statt, wobei die Flamme im Ganzen kurz bleibt und sich mit dickem braunem Rauch umhüllt. Je nach dem Phosphorgehalt und der disponibeln Windmenge dauert diese Periode 2—4 Min. und wird ihr Ende entweder nach der Uhr oder nach der Tourenzahl des Gebläses bestimmt. Zur richtigen Beurtheilung des Endes muss man entweder den Phosphorgehalt des Roheisens kennen, um dem entsprechend die Menge des Windes beim Nachblasen zu normiren, oder man macht Schmiedeproben, wobei ein Phosphorgehalt sich charakterisirt durch einen eigenthümlichen glatten, nicht zackigen schimmernden Bruch, welcher mit fortschreitender Entphosphorung mehr und mehr feinkörnig und zackig wird, endlich in Sehne übergeht. Es muss danach mit der möglichst vollkommensten Entphosphorung stets weiches Flusseisen entstehen. Ein Kurzwerden bei diesem Ueberblasen durch Oxydation von Eisen ist kaum zu fürchten, weil bei dem infolge des Verbrennens des Phosphors sehr hitzigen dünnflüssigen Bade das oxydirte Eisen leichter auf die Oberfläche steigt. Aus demselben Grunde wirkt der reducirende Zusatz von Spiegeleisen oder Ferromangan der Kürze besser entgegen, als bei phosphorarmem Roheisen. Durch ein Rückkohlen des nachgeblasenen Eisens wird man nicht so leicht in der Lage sein, mittelharte oder harte Stahlsorten zu erzeugen, welche hinsichtlich Gleichmässigkeit und Verlässlichkeit in der Härte sich mit dem innerösterreichischen, durch die directe Methode erzeugten Bessemerstahl nicht mehr messen können. (Kärthner Ztschr. 1880. 8; B.-H.-Z. **40.** 214—15. 10. Juni.)

Ueber Resorcinfarbstoffe, von WESELSKY und R. BENEDIKT. Resorcin wurde in *Aether gelöst, durch Eis* gekühlt und mit Salpetrigsäure haltiger Salpetersäure versetzt. Nach *48 Stunden wurden* die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und erst mit Aether, dann mit

Wasser gewaschen. Die Ausbeute an rohem Diazoresorcin betrug 40—60 p. c. des verarbeiteten Resorcins. Zur Gewinnung der in den ätherischen Mutterlaugen enthaltenen Nebenproducte der Reaction wurde in etwas abgeänderter Weise erfahren. Alle diese Nebenproducte können dem Aether durch Schütteln mit Kalilauge entzogen werden. Sie nimmt dabei eine tief purpurrothe Farbe an, welche von einem Farbstoffe herrührt, der durch Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure als amorpher flockiger Niederschlag gefällt wird. Das von ihm abfiltrirte saure, gelb gefärbte Filtrat wird neuerdings mit Aether ausgeschüttelt und der durch Vertreiben des Aethers erhaltene Rückstand mit schwach gespanntem Wasserdampfe aus einer Retorte destillirt. Es geht dabei ein neues Mononitroresorcin in die Vorlage; das bereits bekannte befindet sich in der Retorte in Wasser gelöst und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theile aus. Der Rest wird durch Ausschütteln der Mutterlauge gewonnen.

Nach den vorliegenden Analysen ist es möglich, dass dem Diazoresorcin nicht die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$, sondern die an Wasserstoff ärmere Formel $C_{18}H_{10}N_2O_6$ zukomme.

Zur Prüfung des Verhaltens von Resorcin gegen Untersalpetersäure wurde frisch destillirtes, vollkommen trocknes Resorcin in Aether gelöst, welcher vorher mit Natrium entwässert worden war, die Lösung in zwei gut verschliessbare Flaschen vertheilt und in Eis gekühlt. Nun wurde aus salpetersaurem Blei ein Strom Untersalpetersäure entwickelt und durch einige Minuten in die eine Hälfte der ätherischen Resorcinlösung eingeleitet. Ferner wurde ganz concentrirte eiskalte Salpetersäure mit demselben Gase gesättigt; mit einigen Tropfen der auf diese Weise erhaltenen rothen rauchenden Salpetersäure wurde der zweite Theil der Resorcinlösung versetzt. Dann wurden die Flaschen verschlossen und in Eis gekühlt. Nach einigen Stunden hatten sich in beiden Flaschen Krystalle von Diazoresorcin abgesetzt. Dasselbe könnte sich demnach nach der Gleichung bilden: $3\,C_6H_6O_2 + N_2O_4 = C_{18}H_{10}N_2O_6 + 4\,H_2O$. Die Reaction mit Untersalpetersäure ist ebenfalls keine glatte, indem die Mutterlaugen wieder grössere Mengen Nitroresorcin enthalten. Das Diazoresorcin verbindet sich mit Basen und Säuren, wenn auch mit diesen nur zu sehr losen Verbindungen.

Zur Bereitung des Diazoresorcinäthyläthers wurden je 5 g Diazoresorcin mit etwa 25 ccm absolutem Alkohol in ein Rohr gebracht und in die Mischung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Um die schädliche Wirkung der überschüssigen Salzsäure abzuhalten, wurde dann noch etwas Alkohol zugesetzt. Die zugeschmolzenen Röhren wurden 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Der tiefblau gefärbte Inhalt wurde mit viel Aether verdünnt und mit schwacher Kalilauge ausgeschüttelt. Dieselbe nimmt die Salzsäure, unverändertes Diazoresorcin und harzige Zersetzungsproducte auf, während der Diazoresorcinäthyläther im Aether gelöst bleibt. Man erhält ihn durch Abkochen des letzteren und Umkrystallisiren des Rückstandes aus absolutem Alkohol. Wenn man dem Diazoresorcin die an Wasserstoff ärmere Formel $C_{18}H_{10}N_2O_6$ beilegt, dann hat der Aether die Zusammensetzung $C_{18}H_8(C_2H_5)_2N_2O_6$. Der Diazoresorcindiäthyläther besteht aus sehr feinen verfilzten Nadeln von rothbrauner Farbe. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rein blauer Farbe aufgenommen. Dadurch kann er leicht von den aus Resorcinmonoäthyläther erhaltenen Farbstoffen unterschieden werden, mit denen er sonst grosse Aehnlichkeit besitzt. Verdünnt man seine Lösung in Schwefelsäure mit Wasser, so wird die Flüssigkeit gelb; Kalilauge fällt daraus einen braunen flockigen Niederschlag. In Kalilauge ist der Diazoresorcinäther unlöslich.

Zur Darstellung der Aethyläther des Resorcins wird ein Kolben von etwa 3 l Inhalt mit 200 g Resorcin, 400 g käuflichem Aetzkali und 800 g äthylschwefelsaurem Kalium beschickt, so viel Alkohol zugesetzt, dass die Mischung eine dünnbreiige Beschaffenheit annimmt und einige Tage am Rückflusskühler gekocht. Man giesst den Kolbeninhalt in verdünnte Schwefelsäure und schüttelt nach dem völligen Erkalten mit Aether aus. Derselbe hinterlässt beim Abdestilliren ein Gemenge von Resorcin, Resorcinmono- und Diäthyläther. Durch Destillation mit Wasserdampf bringt man den Diäthyläther mit wenig Monoäthyläther in die Vorlage und trennt beide in bekannter Weise durch Schütteln mit Aether und verdünnter Kalilauge. In der Retorte bleibt Resorcinmonoäthyläther theils ölig ausgeschieden, theils neben Resorcin in Wasser gelöst zurück. Man mischt den ganzen Retorteninhalt mit conc. Kochsalzlösung. Der Aether scheidet sich fast vollständig als schweres Oel aus, wogegen das Resorcin in Lösung bleibt, ausgeschüttelt und zu einer neuen Operation verwendet wird. Der Resorcinmonoäthyläther muss durch Destillation gereinigt werden. In ganz gleicher Weise werden bei Anwendung von methylschwefelsaurem Kalium die Methyläther des Resorcins gewonnen. Es wurden ferner je 8 g des Resorcinäthers in 500 g getrockneten Aethers gelöst, in Eis gekühlt und 3 ccm einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure unter beständigem Schütteln zugetropft. Nach 24 Stunden hatten sich die Wände der Glasflaschen mit einem dunklen krystallinischen Ueberzuge bedeckt, welcher mit einer Federfahne losgelöst und durch Abfiltriren und Waschen mit Aether von den anderen Producten der Reaction getrennt wurde. Durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol gereinigt, bilden diese Krystalle den weiter unten als *„ätherunlöslichen Farbstoff“* bezeichneten Körper. Die ätherische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, sodann von der wässerigen [illegible] gehoben und abdestillirt. Es hinterblieb ein brauner Rückstand, der ebenfalls aus [illegible]

krystallisirt wurde. Die so erhaltenen Derivate des Resorcinmethyl- und Aethyläthers werden als *„ätherlösliche Farbstoffe"* bezeichnet.

Die beim Ausschütteln erhaltene kalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es scheidet sich dabei ein nicht weiter untersuchter Farbstoff mit etwas Harz aus. Man filtrirt davon ab und schüttelt mit Aether aus. Derselbe nimmt zwei Nitrokörper auf, welche durch Destillation mit Wasserdampf leicht von einander getrennt werden können. Jeder derselben enthält nur eine Nitrogruppe. Sie sind später als *„flüchtiger"* und *„nichtflüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyl-* und *Monoäthyläther"* beschrieben. Behandelt man den Resorcindiäthyläther in gleicher Weise wie den Monoäthyläther, so erhält man ganz dieselben Producte mit Ausnahme des in Aether unlöslichen Farbstoffes. Es bilden sich also auch hier der ätherlösliche Farbstoff und die beiden isomeren Nitroresorcinäther.

Der *ätherunlösliche Farbstoff* aus Resorcinmonoäthyläther besteht aus sehr feinen, mikroskopischen, bordeauxrothen Nadeln, die keinen Flächenschimmer besitzen. Er ist unlöslich in Wasser, Aether und verdünnten Laugen, löslich in sehr grossen Mengen kochenden Alkoholes, aus denen er beim Erkalten auskrystallisirt. In Schwefelsäure löst er sich mit intensiver Purpurfarbe auf, beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit orange. Er schmilzt näherungsweise bei 230°. Die Analyse macht für diesen Farbstoff die Formel $C_{24}H_{20}N_2O_6$ wahrscheinlich.

Der *ätherlösliche Farbstoff aus Resorcinmono- oder Diäthyläther* besteht im reinen Zustande aus einem Haufwerk lebhaft orangerother Krystallnadeln. Er wird von absolutem Alkohol weit leichter als der ätherunlösliche aufgenommen. In conc. Schwefelsäure löst er sich mit einer blauvioletten Farbe, welche die Mitte zwischen den Färbungen hält, welche die Lösungen des Diazoresorcinäthers und des ätherunlöslichen Farbstoffes in Schwefelsäure zeigen. Auch diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser orange. In Kalilauge ist der Farbstoff unlöslich. Er schmilzt bei 228° und ist vollkommen unzersetzt sublimirbar. Die Analyse führt zu der Formel $C_{14}H_{11}NO_3$. (Schluss folgt.)

Patente: CH. WIGG, Liverpool. *Fabrication von Kalium- und Natriumsulfat.* Einleiten von überhitztem Dampf in den Ofen. (E. P. 5105. 13. Dec. 1879.) — A. WATT, London. *Neuerungen in Farbstoffen.* Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat wird auf verschiedene Temperaturen erhitzt und mit Gyps oder Blanc fixe versetzt. (E. P. 1516. 13. April 1880.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 30. **Chemisches Central-Blatt.** 27. Juli 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

7. Analytische Chemie.

E. Ludwig, *Bestimmung des Gesammtstickstoffes im Harn.* Vf. bedient sich der DUMAS'schen Methode. 5 ccm Harn werden in einem hinreichend grossen Schiffchen aus Kupferblech oder Porcellan unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure eingedampft. Das Verbrennungsrohr hat 18 mm lichte Weite. Zur Kohlensäureentwickelung dient kohlensaures Mangan oder auch flüssige Kohlensäure. Vor die Spirale von Kupferdrahtnetz legt Vf. noch Kupferoxyd, da das Kupfer des Handels stets Zink enthält (bis zu 10 p. c.) und solches Kupfer Kohlensäure unter Bildung von Kohlenoxyd zersetzt, welches das Volum des Stickstoffgases fälschlich vergrössert. (Wien. med. Jahrb. 1880. 4; Med. C.-Bl. **18.** 318. 23. April.)

O. Knublauch, Ueber die *Bestimmung des Aethylens und Benzindampfes im Leuchtgase.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1163—68. 23. Mai. [25. April.] Cöln.)

E. J. Mills, Untersuchung von *Trinkwasser.* 2. Thl. Bestimmung der gelösten festen Bestandtheile. Den Gehalt an fester Substanz kann man nach dem Vf. dadurch bestimmen, dass man genau die Zeit beobachtet, welche eine Glaskugel gebraucht, um aus einer gemessenen Tiefe (22 cm) in dem Wasser aufzusteigen. Hierbei muss man darauf achten, dass die Oberfläche rein und die Temperatur constant ist. Die Messung der Zeit erfolgte mittels eines Metronoms, welches noch Drittelsecunden angab. (Chem. N. **43.** 268. 10. [2.] Juni. London, Chem. Soc.)

R. B. Warder, *Alkalimetrie mit Phenolphtaleïn als Indicator.* (Amer. Chem. Journ. **3.** 55—58. März.)

M. A. v. Reiss, Ueber die *Benutzung einiger oxalsaurer Salze in der Analyse* und zwar zur Bestimmung von Silber, Blei, Cadmium, Wismuth, Aluminium, Thonerde, sowie als Reagens in der qualitativen Analyse. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1172—79. 23. [10.] Mai. Aachen.)

B. Reinizer, Ueber die *Boedeker'sche Schwefligsäurereaction.* Vf. theilt mit, dass das von C. BOEDEKER (1861) angegebene Verfahren zur Nachweisung von schwefligsauren Salzen neben unterschwefligsaurem mit Nitroprussidnatrium in den gebräuchlichen Handbüchern und Tabellen der chemischen Analyse falsch angegeben wird. Letztere schreiben ein Ansäuern mit Essigsäure vor, während B. ausdrücklich hervorhebt, dass die Reaction nur in neutraler oder Dicarbonat enthaltender Lösung empfindlich sei. (Ber. d. Oesterr. Ges. für Chem. Ind. 1881. 107.)

W. Borchers, *Methode zur Bestimmung von Chlor-, Cyan-, Ferrocyan- und Rhodanwasserstoffsäure nebeneinander.* (Rep. anal. Chem. **1.** 130—31. Anf. Mai. Hannover.)

A. Grupe und **B. Tollens,** Ueber das *Verhalten von Phosphaten zu citronensauren Alkalien.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1042—48. 9. Mai. [21. April.] Göttingen.)

H. Hager, Ueber *Trennung des Arsens.* In der Ztschr. des allgem. österr. Apoth.-Ver. Nr. 8 (1881) S. 115 wird erwähnt, dass die Abscheidung des Arsens aus der Lösung nach der SCHNEIDER'schen Methode auch gelingt, wenn es auch als Arsensäure vertreten ist, sobald man nach E. FISCHER zur Giftlösung Eisenchlorür hinzugebe (1874). Dazu

sei erwähnt, dass dieses Hinzugeben von Eisenchlorür von HAGER zuerst empfohlen ist, Untersuchungen, ein Handbuch etc. **1.** 411 und 420 1871. HAGER sagt an erster Stelle: „Nach meinen Erfahrungen ist es da, wo man thierische Gewebe und organische Substanzen zu untersuchen hat, vortheilhaft und bequemer, diese mit Kalichlorat und Salzsäure in eine klare Giftlösung zu verwandeln, dieselbe durch Abdampfen auf ein geringes Volum zu bringen, mit einem mehrfachen Volum 25 bis 30 proc. Salzsäure aufzunehmen, mit einer reichlichen Lösung frisch bereiteten Eisenchlorürs zu versetzen und zu destilliren. In der Vorlage, welche sehr gut abzukühlen ist, schlägt man etwas Wasser oder verdünnte Salzsäure vor. Die tubulirte Vorlage wird mit der Retorte luftdicht verbunden und durch ihren Tubus mittels eines Gasleitungsrohres mit einer offenen Flasche, welche etwas Wasser enthält, in der Art verbunden, dass der äussere Schenkel des Gasleitungsrohres 1 cm tief in dieses Wasser eintaucht. Kleine Quantitäten lassen sich auch aus einem kleinen, nicht zu langhalsigen Kolben destilliren. Letzterer darf nur zu $^1/_3$ seines Rauminhaltes gefüllt sein."

An der anderen Stelle sagt HAGER: „Es kann das Ammonmagnesiaarseniat organische Stoffe, auch Oxyde von verschiedenen Metallen, sowie Ammonmagnesiaphosphat, enthalten. Man spült es mit 25 proc. Salzsäure in ein Kölbchen, übergiesst es mit einer reichlichen Menge conc. Salzsäure, giebt Eisenchlorür hinzu und destillirt daraus das Arsen als Chlorarsen nach der Methode von SCHNEIDER etc."

Ueber diesen Eisenchlorürzusatz ist eine ausführliche Mittheilung von HAGER in der Pharm. Centralh. 1870. 364 enthalten. Somit ist es ein Irrthum, wenn gesagt wird, dass dieses Verfahren E. FISCHER zum Autor habe. Im Uebrigen ist die Methode des Arsen-Nachweises von SCHNEIDER, modificirt von HAGER, im Handbuche d. Pharm. Praxis **1.** 492 angegeben. (Pharm. Centralh. **22.** 169—70. 21. April.)

Van der Burg, Ueber die *Zersetzbarkeit von Cyaniden.* Wenn es sich darum handelt, leicht zersetzbare Cyanide oder Cyanwasserstoff neben schwer zersetzbaren Cyaniden (AgCy) und Ferrocyaniden nachzuweisen, so bedient man sich, wie bekannt, nach dem Ansäuren mit einer schwachen Säure, etwa Weinsäure, welche nach bisheriger Ansicht nicht im Stande ist, Ferrocyanide zu zersetzen, der Destillation oder eines durch das Untersuchungsobject gesaugten Luftstromes, welcher nur aus dem leicht zersetzbaren Cyankalium Blausäure entführt. Diese Methoden sind auch hinreichend, Blausäure neben jenen schwer zersetzbaren Cyaniden nachzuweisen, wenn sie in bestimmbarer Menge vorhanden ist. In der That ist noch kürzlich in Wien ein Fall vorgekommen, in welchem Cyankalium neben Ferrocyankalium nachgewiesen werden musste (LUDWIG u. MAUTNER **81.** 42.) Allein neue Untersuchungen des Vf's. haben zu dem Ergebnisse geführt, dass diese Methoden trügerisch sind, wenn sehr kleine, quantitativ nicht mehr bestimmbare Mengen Blausäure neben Ferrocyaniden nachgewiesen werden sollen. Er fand, dass ein kohlensäurefreier Luftstrom, durch die wässerige Lösung oder die Aufschüttelung von gelbem und rothem Blutlaugensalze, Zinkcyankalium, Zinkcyanid, Ferrocyanzink und Berlinerblau gesogen, schon bei gewöhnlicher, noch mehr aber bei höherer Temperatur, Blausäure mit sich führt, so dass dieselbe durch Guajac-Kupfer-Papier (vergl. HAGER, Handbuch **1.** 66) im Luftstrome selbst nachgewiesen werden kann. Die Blausäure dem Luftstrome durch eine verdünnte Kalilösung zu entziehen, gelingt nicht, da aus einer alkalischen Cyankaliumlösung ein Luftstrom ebenfalls Blausäure wegzuführen im Stande ist. Die Mengen Blausäure, welche ein Luftstrom aus einer mit Weinsäure sauer gemachten warmen Ferrocyankaliumlösung wegzuführen im Stande ist, sind gross genug, um auch durch die Eisenreaction nachgewiesen werden zu können. Unter denselben Umständen wird sogar Cyanquecksilber und Cyansilber, durch Guajacpapier nachweisbar, zersetzt. Schliesslich weist der Vf. darauf hin, dass die vollständige Unschädlichkeit des Ferrocyankaliums nach diesen Resultaten doch wohl bezweifelt werden müsste. Doch darf man hinzufügen, wenn das Ferrocyankalium auch bei Jedem, dem zugemuthet werden sollte, dasselbe in grösseren Mengen einzunehmen, einen gewissen Schauer immerhin hervorrufen würde, so ist wenigstens dessen Ungefährlichkeit doch hinreichend erwiesen. Man hat sogar einstmals gewagt, dasselbe in denselben Dosen wie Bittersalz als Abführmittel zu geben. Noch jüngst hat BRUNEAU (Monit. scientif. 1880. 1323) physiologische Versuche mit dem Salze gemacht, welche einerseits lehrten, dass es nur in geringer Menge in den Harn übergeht, sondern meist durch den Darm entleert wird, andererseits aber auch erkennen liessen, dass ihm eine bemerkbare Giftigkeit wenigstens nicht zukommt.

Ueber die Beständigkeit der Blausäure in Leichen sind täglich von BRAME (S. 253) neue Versuche ausgeführt worden, welche ergaben, dass unter günstigen Umständen (im Winter) die Blausäure länger, als bisher angenommen, nachweisbar bleibt. Er fand dieselbe nach 4 Wochen noch in mit Blausäure vergifteten Thieren auf. (Pharm. Centralh. ***22.*** *171—72. 21. April.*)

***Thomas M.* Drown** und **Porter W. Shimmer,** Ueber die Bestimmung von *Silicium*

und Titan in Eisen und Stahl. Die Vff. haben bereits im Jahre 1879 (Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng. **7.** 346) eine Methode zur Bestimmung von Silicium in Roheisen veröffentlicht, die wegen der Genauigkeit ihrer Resultate, sowie wegen der Raschheit ihrer Ausführung beachtenswerth erscheint. Sie besteht im Auflösen des Metalles in Salpetersäure, Vertreiben dieser durch Eindampfen mit Schwefelsäure, Filtriren, Auswaschen mit heissem Wasser und Salzsäure, wodurch man reine Kieselsäure abscheidet, die man trocknet, glüht und wägt. Die Vff. geben jetzt die Resultate einer Vergleichung dieser Methode mit anderen theils schon bekannten, theils neuen Methoden.

Sie schmolzen Eisenspähne (1 g) in einem geräumigen Platintiegel (von 70 ccm Capacität) mit saurem schwefelsaurem Kali (25 g), lösten die Schmelze in Wasser und wenig Salzsäure, filtrirten die Kieselsäure ab und wuschen sie mit Salzsäure und Wasser. Die ganze Operation, das Wägen inbegriffen, erforderte 45 Minuten. Die Resultate waren im Vergleiche mit der erst angeführten Methode bei einem Siliciumgehalte über ein Procent im Allgemeinen zu hoch, unter einem Procent zu niedrig, unter einem halben Procent aber höchst unverlässlich. In letzteren Fällen gelang es, durch nochmalige Zugabe von saurem Kaliumsulfat zu der Schmelze, deren freie Schwefelsäure fast gänzlich vertrieben war, bessere Resultate zu erhalten. Die Vff. glauben, dass diese Methode in Bessemerhütten, wo eine rasche Bestimmung des Siliciumgehaltes häufig wünschenswerth erscheint, Eingang finden werde, und erwähnen, dass das käufliche Kaliumdisulfat häufig Kieselsäure oder andere unlösliche Bestandtheile enthalte. Verschiedene Variationen der Methode, wie: Oxydiren des Roheisens mit Salpetersäure und nachträgliches Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali, Schmelzen mit Salpeter und saurem Kaliumsulfat, Erhitzen des Eisens mit kohlensaurem Natron und dann mit Kaliumdisulfat führten nicht zu beseren Resultaten. Die Leichtigkeit, mit welcher Roheisen und Stahl durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali in Lösung gebracht werden, lässt diese Methode auch bei der Bestimmung anderer Stoffe als Silicium in diesen Metallen anwendbar erscheinen. Die Bestimmung des Siliciums durch Behandeln des Metalles mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Schwefelsäure allein statt mit Salpetersäure ergab in allen Fällen, in welchen die Kieselsäure nach dem Verbrennen der Kohle nicht neuerdings durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen wurde, höhere Zahlen als letztere. In einigen dieser Fälle enthielt die Kieselsäure* Eisenoxyd oder andere Metalloxyde, in anderen aber nicht. Die Untersuchungen zeigten die Gegenwart von Titansäure, und ausgedehnte Versuche lehrten, dass das Titan sehr allgemein im Roheisen vorkomme.

Die Bestimmung des Titans erfolgte nach RILEY's Methode: Behandeln des Roheisens mit Salzsäure, Filtriren, Glühen des Rückstandes und Schmelzen desselben mit saurem schwefelsaurem Kali. Die Vff. geben hierzu eine genauere Methode an. Sie erhitzen das Roheisen in einem Porcellanschiffchen in einem Strome trocknen Chlorgases zur Rothgluth. Hierbei verflüchtigt die Hauptmasse desselben und es bleibt ein geringer Rückstand (5 p. c. oder weniger). Eisenchlorid und Manganchlorid condensirt sich im kälteren Theile des Apparates, die Chloride der Nichtmetalle und das überschüssige Chlor leitet man durch drei oder vier Waschflaschen mit Wasser. Beim Kochen des Waschwassers entsteht eine Fällung von Kieselsäure und Titansäure. Man säuert mit Salzsäure an, setzt 15 ccm Schwefelsäure hinzu und dampft so lange im Dampfbade ein, bis alle Salzsäure vertrieben ist. Hierbei bleibt die Kieselsäure ungelöst, während die Titansäure in Lösung geht; durch Kochen kann sie wieder gefällt werden. Doch ist man nicht im Stande, mehr als ca. ein Drittel der Gesammtmenge durch Kochen zu fällen, wahrscheinlich wegen der grossen Menge des in Lösung befindlichen Eisens. Die Resultate fallen etwas höher aus als die nach RILEY's Methode. Die durch Behandlung des Roheisens mit Salpeter- und Schwefelsäure erhaltene Kieselsäure enthält kein Titan. Das sublimirte Eisenchlorid enthielt keine Kieselsäure, aber Phosphor, und der Schwefel war im Waschwasser als Schwefelsäure gelöst. Ein Theil des Glührückstandes im Schiffchen ist im Wasser löslich, ein anderer nicht. Beide Theile enthalten Mangan, Aluminium, Magnesium, Calcium und Silicium. Nach den Versuchen mit Schlacken und Titanerz scheint es wahrscheinlich, dass die im unlöslichen Theile des Glührückstandes enthaltenen Stoffe einem Schlackengehalte des Metalles zuzuschreiben sind.

Eine Trennung von Eisen und Mangan war bei Behandlung des Metalles mit Chlorgas in der Rothgluth nicht zu erreichen.

Schliesslich erwähnen die Vff. noch, dass das Verhältniss der bei Behandlung von Roheisen mit Salzsäure in Lösung gehenden und der unlöslich bleibenden Kieselsäure von der Concentration der angewendeten Kieselsäure abhänge, so zwar, dass der ungelöst

* Dieselbe kann möglicher Weise Chrom, Vanadin, Molybdän, im Eisen enthaltene Schlack Titansäure und schwefelsauren Baryt enthalten.

bleibende Theil mit steigender Concentration der Salzsäure wachse. (Transact. of the Amer. Inst. of Min. Eng.; Oesterr. Ztschr. **29.** 273—74. 14. Mai.)

W. E. Adenay, Ueber die *Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd durch Kaliumpermanganat.* Vf. hat diese Versuche unternommen, um die Stichhaltigkeit eines Einwandes zu prüfen, welchen KINGZETT gegen einige von HARTLEY über diesen Gegenstand veröffentlichte Resultate gemacht hat. Er fand, dass zwar die von HARTLEY gemachten Zahlenangaben modificirt werden müssen, dass aber dadurch die daraus gezogenen Schlüsse nicht alterirt werden. (Chem. N. **43.** 193. 29. April. London, Chem. Soc.)

H. Hager, *Bestimmung des Kalis oder Natrons in der Potasche.* Diese lässt sich mit Pikrinsäure ausführen. Liegt eine reine Potasche vor, so vermischt man sie mit der vierfachen Menge Pikrinsäure, feuchtet mit etwas Wasser an, erwärmt und trocknet die Mischung ein, um sie, zu Pulver zerrieben, mit absolutem Weingeiste unter Maceration zu extrahiren. 1 Thl. Natriumpikrinat erfordert bei mittlerer Temperatur 80 Thle. absoluten (98—99 proc.) Weingeist zur Lösung, während das Kaliumpikrinat ca. 2500 Thle. dieses Weingeistes erfordert. Den Zeitpunkt des Endes des Auswaschens mit dem Weingeiste erkennt man, wenn man einen Tropfen des vom Filter abtropfenden Weingeistes auf eine Glasscheibe giebt und hier trocknen lässt.

Ist die Potasche sehr unrein, so wäre dieselbe wie vorher mit Pikrinsäure und Weingeist zu behandeln, aber von der weingeistigen Natriumpikrinatlösung der Weingeist abzudestilliren, der Rückstand in wenig Wasser aufzunehmen, einzutrocknen und durch Behandeln mit Benzol von der freien anhängenden Pikrinsäure zu befreien, hierauf zu trocknen (im Wasserbade) und zu wägen.

Die Menge des trocknen Kaliumpikrinates durch 5,69 dividirt oder mit 0,177 multiplicirt, ergiebt die Menge des Kaliumoxydes, mit 3,8 dividirt oder mit 0,259 multiplicirt, die Menge des wasserfreien Kaliumcarbonates. Als Verlust lässt sich auf je 100 ccm des Weingeistes 0,005 g Pikrinat annehmen. Die Zahl des Gewichtes des Natriumpikrinates mit 4,736 dividirt ergiebt die Menge wasserleeren Natriumcarbonates. (Pharm. Centralh. **22.** 225. Ende Mai.)

H. Hager, Ueber *quantitative Bestimmung der Magnesia und Trennung derselben von Kalk, Eisenoxyd, den Alkalien etc. mittels Oxalsäure.* Beim Aufsuchen einer leichten und kurzen Methode, in der gebrannten und in der kohlensauren Magnesia des Handels die Verunreinigung mit Kalkerde nachzuweisen, fand Vf. in der That eine solche Methode auf, die in der Ueberschrift aufgestellte Aufgabe zu lösen. Die Methode beruht in dem eigenthümlichen Verhalten des Magnesiumoxalates, welches sich aus folgendem Beispiele ergiebt.

Wenn man 1 g gebrannter reiner Magnesia mit 80 ccm einer kalten 5 proc. Oxalsäurelösung übergiesst und schüttelt, so erfolgt im Verlaufe einer Minute eine klare Lösung. Stellt man dieselbe bei Seite, so trübt sie sich allmälig. Kocht man aber diese Flüssigkeit einige Minuten, so scheidet sämmtliche Magnesia als Oxalat aus. Giesst man die kochend heisse Flüssigkeit durch ein Filter, so bleibt das Oxalat im Filter. Lässt man dagegen die Flüssigkeit vor dem Filtriren erkalten, so geht ein sehr geringer Theil des Oxalates wieder in Lösung über.

Versetzt man die Magnesia vor dem Zumischen der Oxalsäurelösung mit ca. der zehnfachen Menge Glycerin, so erfolgt in der Oxalsäurelösung vollständige Auflösung und dieselbe bleibt auch beim Stehen klar und wird nicht trübe. Kocht man sie aber, so erfolgt vollständige Ausscheidung des Magnesiumoxalates. Eine Magnesiumsalzlösung mit Glycerin und dann mit Ammoniumoxalat und auch noch mit freier Oxalsäure in Lösung versetzt, bleibt ebenfalls beim längeren Stehen klar, lässt aber in der Siedehitze alles Magnesiumoxalat niederfallen.

Zur Bestimmung der Kalkerde neben Magnesia, z. B. in kohlensaurer Verbindung, mischt man die zu Pulver zerriebene Masse mit ca. der zehnfachen Menge Glycerin und etwas Wasser und hierauf mit der 40—50fachen Menge der 5 procent. Oxalsäurelösung. Beide Basen werden zu Oxalaten, von welchem das der Kalkerde ungelöst bleibt, das der Magnesia in Lösung übergeht. Nach einer halben Stunde, also nicht sogleich, wird filtrirt, das Calciumoxalat gesammelt, mit Wasser gewaschen etc. Das Filtrat wird in einen gläsernen Kolben gegeben und nach 5—8 Minuten langer Kochung kochend heiss filtrirt, um das ausgeschiedene Magnesiumoxalat zu sammeln. Das eine wie das andere Oxalat wird getrocknet und durch Glühen in Calciumoxyd und Magnesiumoxyd verwandelt. Liegt ein Gemisch von Salzen des Calciums und Magnesiums vor, so versetzt man die Lösung mit Glycerin, dann nach geschehener Mischung hinreichend mit Ammoniumoxalat und hierauf noch mit Oxalsäurelösung, damit die Flüssigkeit stark sauer ist. Nach Verlauf einer halben Stunde wird das Calciumoxalat gesammelt und das Filtrat gekocht, um das Magnesiumoxalat abzuscheiden.

Ist die Magnesia vom Eisen in Salzlösung zu trennen, so mischt man die Flüssig-

keit zuerst mit Glycerin, dann mit Ammoniumoxalat in ausreichender Menge, so dass das Magnesiumsalz durch das Ammoniumoxalat auch vollständig nach der Berechnung zersetzt wird, und endlich noch mit Oxalsäurelösung, um nun durch Kochen das Magnesiumoxalat auszuscheiden. Das Filtrat wird mit Ammoniumcarbonat im Ueberschusse versetzt, aufgekocht, zur Trockne eingedampft, das Glycerin mit Weingeist fortgenommen und dann der in Weingeist unlösliche Rückstand mit heissem ammoniakalischem Wasser behandelt, um das Eisenoxydhydrat zu sammeln.

Befände sich die Magnesia in Begleitung von Baryterde, Strontianerde etc., so müssten diese Erden erst beseitigt werden, weil sie mit Oxalsäure schwer lösliche Verbindungen eingehen.

Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien wird die Salzlösung direct mit Ammoniumoxalat und freier Oxalsäure versetzt, gekocht und kochend heiss filtrirt. Ein Glycerinzusatz wäre hier überflüssig.

Aus den Versuchen ergab sich also, dass das in kalter Lösung entstandene Magnesiumoxalat in Wasser klar löslich, aber in kochend heisser wässeriger Oxalsäurelösung völlig unlöslich ist, in der erkaltenden Flüssigkeit sich aber in geringer Menge wieder löst, dass Glycerin ein Trübewerden der kalten Magnesiumoxalatlösung verhindert, ohne die Ausscheidung des Salzes aus der kochenden Lösung zu beschränken.

Die approximative Bestimmung der Kalkerde in der gebrannten Magnesia wäre in folgender Weise auszuführen. Man giebt 0,1 der gebrannten oder 0,25 der kohlensauren Magnesia in ein Reagirglas, übergiesst mit 10 ccm der 5 proc. Oxalsäurelösung und schüttelt kräftig. Es erfolgt bei völlig reinen Präparaten in der ersten Minute eine klare Lösung, welche auch noch 5 Minuten weiter klar bleibt. Bei Gegenwart von Kalk ist die Lösung trübe. Wer da glaubt, dass sich die Magnesialösung früher trüben könne, möge das Magnesiapräparat mit ca. 1 g oder 1 ccm Glycerin (kalkfreiem) versetzen. Die agitirte trübe Lösung giebt man in einen 1,25 ccm weiten Reagircylinder und schaut durch die gegen das Licht gehaltene Flüssigkeitssäule auf 1 mm breite Tintenstriche auf Canzleipapier oder auf entsprechend grosse Druckschrift. Lassen sich die Tintenstriche deutlich erkennen, so hätte die Magnesia ungefähr einen Kalkgehalt von 0,25 p. c., die kohlensaure dagegen von 0,1 p. c., also zulässige Mengen. Bei stärkerem Kalkgehalte sind jene Striche kaum oder nicht mehr zu erkennen. (Pharm. Centralh. **22.** 224—25. Ende Mai.)

Ed. Donath, Ueber eine *volumetrische Bestimmung von Chrom und Mangan neben Eisenoxyd und Thonerde.* Vf. führt diese durch Anwendung einer heissen, stark alkalischen Permanganatlösung aus, zu welcher er die zu untersuchende Lösung fliessen lässt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 982—83; 25. April. Leoben.)

Alex. E. Haswell, *Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron.* Vf. giebt die Beschreibung einer von ihm seit längerer Zeit geprüften Modification des in Fresenius' Quantitativer Analyse, 6. Aufl. **1.** 293 beschriebenen Verfahrens der Titrirung des Eisens mit unterschwefligsaurem Natron nach Oudemans. (Pol. J. **240.** 309—12. Mitte Mai. [April.] Wien.)

J. M. Eder, Neues Verfahren über die *Bestimmung des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd, organischen Säuren und Zucker.* Die Bestimmung des Eisenoxyduls bei Gegenwart von Eisenoxyd mittels übermangansauren Kalis oder Zinnchlorürs ist unausführbar, wenn die Flüssigkeit organische Materien enthält, weil auf letztere jene Reagentien ebenfalls einwirken. Selbst der kohlensaure Baryt kann, wenn Citronensäure oder Weinsteinsäure zugegen sind, nicht angewendet werden, und das Goldchlorid giebt bei Anwesenheit von Oxalsäure zu hohe Zahlen.

Das oxalsaure Eisenoxydul-Kali fällt metallisches Silber aus einer Lösung des Silbernitrates, und ein Ueberschuss des letzteren Salzes verwandelt alles oxalsaure Eisenoxydul-Kali in Eisenoxydsalz; man kann daher dieses Verhalten benutzen, um das Eisenoxydul unter den oben genannten Bedingungen zu bestimmen.

Enthält die Flüssigkeit Weinsteinsäure, so ist das ausgeschiedene Silber frei von Oxalat und man braucht es nur zu wägen. Ein Atom Silber entspricht zwei Atomen Eisenoxydul.

Man setzt zu der schwach sauren Flüssigkeit neutrales oxalsaures Kali im Ueberschusse und dann salpetersaures Silberoxyd. Nach einigen Minuten fügt man Weinsteinsäure hinzu, um die Fällung des Eisenoxydes durch Ammoniak zu verhindern und dann Ammoniak im Ueberschusse nebst ein wenig Salmiak. Der Salmiak dient dazu, das Zusammenballen des metallischen Silbers zu befördern. Man wäscht dieses mit einer verdünnten Lösung von Salmiak und Ammoniak aus.

Anwesenheit von Chloriden wirkt nicht störend, sobald das Silbernitrat im Ueberschusse angewendet wird. (Ztschr. d. österr. A.-V.; Pharm. Centralh. **22.** 201.)

J. Barnes, Ueber die *Werthbestimmung des Zinkstaubes und Messung von Gasvolumen ohne Berechnung für Druck und Temperatur.* Der Gehalt des Zinkstaubes wird durch

Messung des entwickelten Wasserstoffes bestimmt. Letztere geschieht durch Messung des verdrängten Wassers. Der hierzu dienende Apparat besteht im Wesentlichen aus einer engen, graduirten, über Quecksilber abgesperrten Glasröhre, deren oberes Ende zu einer Kugel aufgeblasen ist. Der Werth der Theilung wird bestimmt. Man setzt die Kugel der Temperatur und dem Drucke aus, bei welchem das Gas gemessen ist, liest an der Scala den Stand des Quecksilbers innerhalb und ausserhalb der Röhre ab und erhält auf Grund dieser Daten aus einer Tabelle eine Zahl, durch welche man das beobachtete Gasvolum dividirt und dadurch das normale Volum erhält. (Chem. N. **43**. 268. 10. [2.] Juni. London, Chem. Soc.)

G. Langbein, Ueber die *Verwendung des Broms zur Analyse des Cobalts und Nickels.* Die von REICHARDT empfohlene Anwendung des Broms zur Analyse ist noch nicht genug gewürdigt. Das Brom zeichnet sich besonders durch sein Lösungsvermögen für frisch gefällte Sulfide aus. Wenn Nickel und Cobalt als ein Gemenge ihrer Sulfide im Laufe der Analyse erhalten werden, so löst man sie nach dem Vf. auf dem Filter am besten durch eine concentrirte Lösung von Brom in Salzsäure. Da die Lösung nicht augenblicklich erfolgt, so hat Vf. Trichter anfertigen lassen (bei F. HUGERSHOFF in Leipzig), welche unten mit Hahn versehen und oben mit geschliffenen Glasplatten zu bedecken sind. Auf diese Weise kann man die Bromsalzsäure längere Zeit auf den Niederschlag einwirken lassen. Beide Sulfide werden gelöst (Näheres s. im Original). Dann erhitzt man das Filtrat bis zum Verjagen des überschüssigen Broms, concentrirt nöthigenfalls durch Abdampfen und fällt Nickel und Cobalt durch Kalilauge. Zur Anwendung des Broms empfiehlt sich die von E. REICHARDT empfohlene WOULFE'sche Flasche mit zwei Glashähnen, welche Vf. in eine Spritzflasche verwandelt hat. (Rep. anal. Chem. **1**. 148—49. Mitte Mai. Leipzig.)

Roux, *Methode zur raschen Bestimmung des Bleies im Zinn für technische Zwecke.* 2,5 g der Zinnbleilegirung werden mit etwa 15 ccm Salpetersäure in einem Kolben von 250 ccm Inhalt übergossen, durch Erhitzen die salpetrigen Dämpfe verjagt, dann 40 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumacetat hinzugesetzt und das Ganze auf 250 ccm verdünnt. Hierauf lässt man das Zinnoxyd absetzen. Von der überstehenden klaren Flüssigkeit nimmt man dann 100 ccm, welche 1 g der Legirung entsprechen, versetzt sie mit 10 ccm einer titrirten Lösung von Kaliumdichromat, welche 7,13 g dieses Salzes im Liter enthält, von der also 1 ccm 1 cg Blei fällt. Nachdem sich das Bleichromat abgesetzt hat, setzt man nochmals 10 ccm von der Dichromatlösung hinzu u. s. f., bis die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt im Filtrate das überschüssige Dichromat durch eine Lösung, welche ungefähr 57 g Ammoniumeisensulfat und 25 g Schwefelsäure im Liter enthält. Den Endpunkt der Reaction erkennt man durch Tupfen auf eine Porcellanplatte mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumeisencyanid. So lange kein überschüssiges Eisenoxydul vorhanden ist, besitzen die Flecke eine röthlichgelbe Farbe, nachdem aber das Dichromat vollständig reducirt ist, werden sie grün und dann blau. (Bull. Par. **35**. 596—97. 5. Juni. [22. April.] Paris, Soc. Chim.)

Kupfferschlaeger, *Trennung des Zinks von Cadmium und Bestimmung des letzteren.* Da man bei dem bekannten Verfahren der elektrolytischen Trennung des Zinks vom Cadmium viele Umstände genau zu beobachten hat, um beide Metalle nicht gemeinschaftlich zu fällen, so hat Vf. versucht, das Cadmium allein dadurch auszuscheiden, dass er ein Magnesiumblech in die gemischte Lösung der Sulfate, Acetate oder Chloride beider Metalle bringt. Die Versuche ergaben indess ungenaue Resultate, und deshalb nahm er statt des Magnesiums Zink, womit er eine vollkommene Trennung erzielte. Man braucht nur eine polirte Zinkplatte in die gemischte Lösung zu tauchen, nach geschehener Zersetzung die Flüssigkeit zu decantiren, das Cadmium erst mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol zu waschen, bei Abschluss der Luft zu trocknen und zu wägen. Als Controle dient das verminderte Gewicht der Zinkplatte. Die decantirte Flüssigkeit prüft man mit Schwefelwasserstoff auf etwa noch vorhandenes Cadmium. (Bull. Par. **35**. 594—95. 5. Juni. [22. April.] Paris, Soc. Chim.)

A. Cobenzl, *Beitrag zur Trennung des Wolframs vom Antimon, Arsen und Eisen,* nebst Analyse eines sogen. *Pseudometeoriten.* (Monatsh. für Chem. **2**. 259—66; C.-Bl. 1881. 389.)

P. Degener, Ueber das *Reductionsvermögen der Zuckerarten gegen alkalische Kupferlösungen. a) Traubenzucker.* Vf. hat seine zahlreichen Versuche über den Einfluss verschiedener Umstände auf das Reductionsvermögen des Traubenzuckers in einer Tabelle zusammengestellt, aus welcher sich Folgendes ergiebt:

1. Traubenzucker scheidet aus Lösungen von basisch weinsaurem Kupferoxydnatron, welche auf 3 Atome Kupfer weniger als 4 Mol. freien Alkalis und 16 resp. 18 Mol. Seignettesalz enthalten, bei halbstündiger Kochdauer unter sich nicht vergleichbare, weil

wechselnde Mengen eines Kupferoxyduls aus, mit welchem stets zugleich organische Substanz fällt. Bei den Versuchen mit ungenügendem Alkalizusatz ging der Reduction des Kupferoxyds stets eine mehr oder weniger intensive gelblichgrüne Trübung der Flüssigkeit vorauf.

2. Bei Anwendung von 4 Mol. freien Alkalis und 16 oder 18 Mol. Seignettesalz werden bei halbstündiger Kochdauer Quantitäten reinen Kupferoxyduls ausgeschieden, welche fast ganz genau dem Molekularverhältniss von 1 Mol. Traubenzucker auf 6 Mol. Kupferoxyd entsprechen.

3. Bei Anwendung von 6 Mol. freien Alkalis und 16 oder 18 Mol. Seignettesalz werden bei halbstündiger Kochdauer genau 6 Mol. Kupferoxyd durch 1 Mol. Traubenzucker reducirt.

4. Eine noch grössere Menge von Alkali scheint bis zu einer gewissen Grenze ohne schädlichen Einfluss zu sein.

5. Die Reaction ist bei Anwendung von 4 Mol. freien Alkalis nach 15 Minuten langem Kochen noch nicht beendet. Bei Anwendung von 6 und besonders von mehr als 6 Mol. Alkali scheint sie sich bedeutend rascher zu vollziehen.

6. Die Quantität des zugesetzten weinsauren Kalinatrons ist aus noch unbekannten Gründen von wesentlichem Einfluss auf die Vollständigkeit der Reaction. Bei 16 resp. 18 Molekülen erfolgt die Ausscheidung des Kupferoxyduls bei Gegenwart von 4 und mehr Mol. freien Alkalis vollständig und frei von organischen Beimengungen. Bei gänzlicher Abwesenheit von Seignettesalz sind die Niederschläge hellroth gefärbt, sonst dunkelroth.

7. Die Concentration scheint ganz ohne Einfluss innerhalb gewisser Grenzen zu sein. Bei zu starker Concentration würden natürlich die Wirkungen, welche concentrirte Alkalien auf organische Substanzen und auf Kupferlösungen ausüben, zur Geltung kommen. Die vier zuletzt berührten Punkte: Einfluss des Alkaliüberschusses, der Kochdauer, des Seignettesalzes, der Concentration bedürfen noch der weiteren experimentellen Prüfung, mit der Vf. zur Zeit noch beschäftigt ist. Das unzweifelhaft feststehende Resultat dieser ersten Versuchsreihe ist, dass dem Traubenzucker (und wir können mit Sicherheit voraussagen auch den übrigen reducirenden Zuckerarten) in Bezug auf die von dem Vf. angewandte alkalische Kupferlösung ein derartiges Reductionsvermögen zukommt, dass zwischen dem reducirenden Zucker und dem reducirten Kupferoxyd ein atomistisches Verhältniss besteht, dass einem Mol. Traubenzucker 6 Mol. Kupferoxyd entsprechen, während bei Anwendung der FEHLING'schen Lösung einem Mol. Traubenzucker je nach Concentration und Kupferüberschuss zwischen 5,25—5,67 Mol. Kupferoxyd gegenüberstehen, also in keinem Falle dass von dem Vf. beobachtete Reductionsverhältniss erreicht wird. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb. Zuck. Ind. 1881. 349—357. Mai.)

C. Hindenlang, Ueber die *Metaphosphorsäure u. ihre Verwerthbarkeit als Reagens für Eiweiss und Harn.* Der Vf. hat die Metaphosphorsäure, deren eiweisscoagulirende Eigenschaft schon 1826 von ENGELHARDT und BERZELIUS erwiesen wurde, neuerdings auf ihre Verwendbarkeit als Eiweissreagens des Harns geprüft und ist dabei zu ausserordentlich guten Resultaten gelangt. Die Metaphosphorsäure übertrifft nach den angestellten vergleichenden Untersuchungen in Bezug auf Schärfe, Sicherheit und Vollständigkeit der Ausfällung alle die seither gebräuchlichen Eiweissreactionen, wie besonders die Kochprobe mit nachheriger Ansäuerung mit Salpetersäure, oder die Prüfung mit Essigsäure und Ferrocyankalium, oder endlich die Kochprobe mit Essigsäure unter Zusatz einer dem Harnquantum gleichen Menge einer gesättigten Glaubersalzlösung.

Die Untersuchungen haben aber auch ferner ergeben, dass in normalem Harn eine Trübung oder ein Niederschlag durch Metaphosphorsäure nicht hervorgerufen wird und dass, was als das bedeutsamste Resultat erscheint, weder die normalen noch pathologischen Bestandtheile — ausser Eiweiss — noch die zufällig durch Nahrungsaufnahme oder durch Medicamente dem Organismus zugeführte und im Harn wieder erscheinende Substanzen mit Metaphosphorsäure eine Trübung im Harn veranlassten. Der einzige pathologische Bestandtheil des Harns, welcher durch Metaphosphorsäure gefällt und sich durch eine entstehende Trübung kennzeichnet, ist das Eiweiss.

Die Art der Anwendung ist sehr einfach; sie besteht darin, dass man ein kleines Stückchen der Säure in kaltem Wasser löst und von der Lösung dem zu prüfenden, event. filtrirten Harn zusetzt. Die geringsten Spuren von Eiweiss werden, ohne jegliches Kochen, durch eine geringere oder stärkere Opalescenz oder durch Trübung des Harns nachgewiesen. Es genügt, das zur Lösung bestimmte Wasserquantum (1 bis 3 ccm) nur wenige Secunden mit einem Stückchen der Säure in Berührung zu lassen, um eine zur Reaction hinreichend starke Lösung zu erhalten; die ungelöst gebliebene Säure kann zu weiteren Versuchen in gleicher Weise verwendet werden. In Anbetracht, dass Metaphosphorsäure in wässeriger Lösung nach und nach in die Eiweiss nicht coagulirende Orthophosphorsäure übergeht, empfiehlt es sich nicht, eine Lösung in grösserer Menge vorräthig

zu halten. Uebrigens ist gerade der trockne feste Zustand, in dem die Säure aufbewahrt werden kann, für den Arzt von besonderem Vortheile in Bezug auf die bequeme Verwendbarkeit des Reagens am Krankenbette selbst; ein Stückchen der Säure in einem kleinen Gläschen eingeschlossen, findet in jedem ärztlichen Etui Platz. (Berl. Klin. Wochenschr. 1881; Pharm. Centralh. **22.** 235—36. Anf. Juni. Freiburg.)

P. Brouardel und **E. Boutmy,** Ueber ein *Reagens zur Unterscheidung der Ptomaïne und der vegetabilischen Alkaloïde.* Die Ptomaïne (Cadaver-Alkaloïde) besitzen im Allgemeinen die wichtigsten chemischen und physiologischen Eigenschaften der Pflanzenalkaloïde, und können aus diesem Grunde leicht damit verwechselt werden. Vor Kurzem erst wurde ein derartiger Irrthum in Italien begangen, indem die Experten auf eine Vergiftung des Generals X. durch Delphinin schlossen, während nur die Gegenwart eines Ptomaïns vorlag. Die rationelle Methode, letztere von beigemengten Pflanzenalkaloïden zu unterscheiden, besteht offenbar darin, die Substanz zu isoliren und nach der Totalität ihrer chemischen und physiologischen Eigenschaften zu untersuchen. Wenn eine der für die Pflanzenalkaloïde wichtigen Reactionen fehlt, so muss man annehmen, dass ein Ptomaïn vorliegt. Diese Methode, welche jedenfalls sehr sicher ist, hat doch den Nachtheil, sehr langwierig und umständlich zu sein und nur dann angewendet werden zu können, wenn die Menge des eingenommenen Giftes gross genug ist, um damit eine vollständige Untersuchung anstellen zu können. Die Vff. haben versucht, ein Reagens zu finden, welches unmittelbar zu entscheiden gestattet, ob ein Ptomaïn oder ein Pflanzenalkaloïd vorliegt. Ein solches Reagens existirt in der That, es ist das Kaliumferrocyanid. Dieses Salz erleidet durch rein organische Basen keine Modification, wird aber sofort durch Ptomaïne zu Kaliumferrocyanür oxydirt und dadurch fähig, mit Eisensalzen Berliner Blau zu geben. Hat man also nach der Methode von Stas eine Substanz isolirt, welche sich durch ihr Verhalten zu Kaliumquecksilberjodid wie ein Pflanzenalkaloïd verhält und überdies auf Kaliumferrocyanid ohne Einwirkung ist, so kann man annehmen, dass wirklich ein Pflanzenalkaloïd und event. eine Vergiftung vorliegt. Wenn dagegen das Kaliumferrocyanid reducirt und überdies die Base zugleich durch Kaliumquecksilberjodid niedergeschlagen wird, so liegt ein Ptomaïn vor. Um die Reaction auszuführen, verwandelt man die aus dem Cadaver extrahirte Base in das Sulfat und giebt einige Tropfen der Lösung desselben in ein Probirglas, in welches zuvor eine geringe Menge Kaliumferrocyanid gebracht war. Ein Tropfen von neutralem Eisenchlorid bewirkt dann die Bildung von Berliner Blau, wenn die isolirte Base ein Ptomaïn war. Nach den bisherigen Untersuchungen der Vff. macht nur das Morphin eine Ausnahme, welches ebenfalls das Kaliumferrocyanid reichlich reducirt, und das Veratrin giebt ein zweifelhaftes Resultat, indem es eine theilweise Reduction bewirkt. Doch kann es möglich sein, dass das letztere Verhalten auf Spuren von Unreinigkeiten zurückzuführen ist. (S. die folgende Notiz von Tanret.) (C. r. **92.** 1056—57. [2.*] Mai).

Ch. Tanret, Ueber *Peptone und Alkaloïde.* Wenn man die angesäuerte Lösung eines durch Pankreas oder durch Pepsin erhaltenen Peptons mit den für die Alkaloïde gebrauchten Reagentien behandelt, so bilden sich Niederschläge, welche sich nur dadurch von den mit den Alkaloïden erhaltenen unterscheiden, dass sie in einem Ueberschusse von Pepton löslich sind, während jene in überschüssigen Alkaloïden nicht löslich sind. Ebenso giebt coagulirtes Eiweiss, nachdem es in Natronlauge gelöst war, nach der Neutralisation der Base und Filtration eine Flüssigkeit, welche dieselben Reactionen zeigt wie die Peptone, selbst der Fehling'schen Lösung gegenüber, welche sie violetroth färbt, was man ganz speciell für ein charakteristisches Kennzeichen der Peptone zu halten pflegt. Da nun aber dieses modificirte Albumin durch Kalk ebenso wenig wie Pepton gefällt wird und überdies beträchtlich löslich in gewöhnlichem Alkohol ist, und da man überdies annehmen kann, dass wohl andere Eiweisskörper dasselbe Verhalten zeigen werden, so ergiebt sich aus dem Umstande, dass man, wenn eine Flüssigkeit durch Kaliumquecksilberchlorid in saurer Lösung durch Bromwasser und Tannin gefällt wird, noch nicht auf die Gegenwart eines Alkaloïdes schliessen darf, obwohl diese Flüssigkeit zuvor mit Kalk und Alkohol behandelt war, in der Absicht, die Eiweisskörper zu beseitigen. Es ist deshalb zum Nachweise der Alkaloïde durchaus nöthig, diese in Natur darzustellen und sich nicht mit den gewöhnlichen Reactionen zu begnügen, welche, wie man sieht, zu Irrthümern führen können.

Trotz der Verschiedenheit, welche, wie oben gesagt, die Alkaloïd- und die Peptonniederschläge zeigen, so erschien es doch interessant nachzuforschen, ob sich bei der Verdauung nicht dennoch Alkaloïde bilden. Behandelt man Pepton mit neutralem Natriumcarbonat oder mit kaustischem Kali und schüttelt mit Aether, so löst dieser eine kleine Menge einer flüchtigen Flüssigkeit, welche alkalische Reaction besitzt und alle Eigenschaften der Alkaloïde zeigt. Lässt man das Pepton faulen (ohne dass die Reaction alkalisch wird), so bildet sich eine beträchtliche Menge eines festen, nicht flüchtigen Alka-

ïdes. Der Vf. erhielt krystallisirte Chlorhydrate dieser Alkaloïde. Aber wenn man zur Extraction des gefaulten oder nicht gefaulten Peptons kein kaustisches Alkali, sondern ein alkalisches Dicarbonat benutzt, so nimmt der Aether kein Alkaloïd daraus auf. Man sieht hieraus, dass unter den Alkaloïden einige sind, deren Salze durch alkalische Dicarbonate, und andere, deren Salze durch neutrale Carbonate oder kaustische Alkalien zersetzt werden. Da beobachtet wurde, dass die Dicarbonate die Basen der aus den Peptonen gezogenen Alkaloïdsalze abscheiden und dass andererseits durch directe Behandlung der Peptone mit Dicarbonaten keine Alkaloïde entstehen, so folgt, dass die Alkaloïde, welche man aus den Peptonen extrahirt, sich darin nicht fertig gebildet finden, sondern erst durch Einwirkung des Alkalis entstehen. Vf. bemerkt, dass, wenn man die Eiweisskörper mit Verdauungsfermenten behandelt, durch Behandlung mit Kali keine Alkaloïde entstehen, so lange die Flüssigkeiten durch Salpetersäure noch gefällt werden.

Der Vf. hat auch die von Brouardel und Boutmy für die Alkaloïde und Peptone angegebene Reaction (s. d. vor. Notiz) studirt, um die animalischen Alkaloïde von den vegetabilischen zu unterscheiden.

Die Reduction des Kaliumeisencyanids wird erhalten, aber nicht augenblicklich, wie die genannten Vff. dies für die Ptomaïne angeben; man erhält erst nach einigen Secunden den blauen Niederschlag, der allmälig entsteht. Diese Reduction tritt auch bei krystallisirtem Ergotinin, krystallisirtem Aconitin und krystallisirtem oder amorphem Digitalin ein; aber sie ist wie für das Morphin auch für das Eserin, flüssige Hyosciamin, Aconitin und amorphe Ergotinin augenblicklich. Wie man hieraus erkennt, darf diese Kaliumeisencyanidreaction nur mit der grössten Vorsicht angewendet werden, namentlich da die Liste der vegetabilischen Alkaloïde noch nicht geschlossen ist. (C. r. **92.** 1163 bis 1165. [16.*] Mai.)

E. Geissler, *Prüfung des salicylsauren Natrons für medicinischen Gebrauch.* Jedes kunstgerecht bereitete und normal zusammengesetzte salicylsaure Natron muss folgende Probe aushalten. Man legt auf eine sehr reine Glasplatte je einen breiten Streifen blaues und rothes Lackmuspapier, feuchtet diese mit destillirtem Wasser an und streut dünn Natron salicyl. darauf. Beim Zerfliessen und nach demselben dürfen sich niemals blaue Punkte und Streifen auf dem rothen Papiere zeigen, vielmehr muss das blaue Papier die rothe Reaction aufweisen. Entsteht blaue Marmorirung oder gar Blaufärbung des ganzen Streifens, so ist das Präparat falsch, d. h. überhaupt nicht kunstgerecht bereitet und wesentlich geringer an Werth. Ein gutes Natr. salicyl. med. muss ferner sein: klar löslich in Wasser und in heissem Alkohol (beim Kochen), schwach sauer reagirend; unter dem Mikroskop muss es perlmutterglänzende durchsichtige Schüppchen und nicht mehlartige Körner zeigen. Eine Prüfung des salicylsauren Natrons ist, wenn dasselbe nicht aus ganz zuverlässiger Quelle bezogen worden ist, um so mehr dringend geboten, als thatsächlich im Zwischenhandel Natr. salicyl. zu Preisen offerirt wird, die sich ziemlich weit unter den Notirungen der Fabriken selbst befinden. (Pharm. Centralh. **22.** 243—44. Anf. Juni.)

Hans Vogel, *Zur Prüfung von Schnaps auf Gehalt an Anisöl.* (Rep. anal. Chem. . 146—48. Mitte Mai, Memmingen.)

Heinr. Beckurts, Ueber die *Zusammensetzung und Prüfung des Rums.* Die Verfälschung des Rums geschieht entweder durch Beschneidung (Verdünnen mit Wasser und wässerigem Weingeist) oder durch Mischung von verdünntem Weingeist mit verschiedenen Substanzen, namentlich Essigäther, Buttersäureäther, Veilchenblüthenessenz, Rosinen- und Johannisbrodaufguss, Zuckercouleur, oft auch Eichenrindenabkochung und Catechutinctur; ferner geht im Handel eine sogen. Rumessenz, welche nach einer beliebten Vorschrift durch Destillation von 90 procent. Alkohol mit Holzessig, Schwefelsäure, Braunstein und Kartoffelstärke fabricirt wird. Ob ein Rum eine ganz echte oder eine verschnittene Waare, oder ein reines Kunstproduct ist, darüber wird die Chemie heutigen Tages schwerlich Auskunft geben können. Die vorgeschlagenen Prüfungsmethoden stützen sich auf Geruchs- und Geschmackswahrnehmungen, also auf Mittel, die mit der Individualität des Untersuchenden verschiedene Resultate geben müssen und deshalb ganz trügerisch sind. Um für vergleichende Untersuchungen wenigstens einige Unterlagen zu schaffen, hat der Vf. eine Anzahl Proben von unzweifelhaft echten Fabrikaten und von Kunstproducten mit folgenden Resultaten versucht:

	Spec. Gewicht	Alkoholgehalt Vol.-Proc.	Gw.-Proc.	Extractg. p. c.
Jamaica-Rum a. d. Docks in London	0,885	75	61,38	0,668
" " " Glasgow	0,875	75	61,38	4,800
" aus Bremen . .	0,875	90	74,07	0,568
" direct bezogen . .	0,910	63	51,33	2,074
" aus Bremen . .	—	75	61,38	0,031
" " " . .	0,870	63	51,33	—
" " Braunschweig .	0,875	75	61,38	—
" " " .	0,875	75	61,38	—
Angebliches Kunstproduct . .	—	48	38,94	0,469
desgl. . .	—	72	58,86	0,926

Hieraus zeigt sich evident, dass die Ermittelung des Gehaltes an Weingeist und I stoffen keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Rum bietet, also die Lösung de auf anderem Wege gefunden werden muss.

Nach Carles soll echter Rum, dessen Farbstoff aus dem Holze aufgenomn durch Schütteln mit Eiweiss entfärbt werden, die künstlichen Fabrikate aber nich dagegen fand, dass sämmtliche oben bezeichneten Proben ebenso wenig entfärbt v wie Kunstproducte mit Catechutinctur und Zuckercouleur. Auch die von Carl pfohlene Prüfung mit Eisenvitriol ist unsicher. (Arch. Pharm. [3.] **18.** 342—4 [März.] Braunschweig.)

A. Percy Smith, *Erkennung krystallisirter Alkaloïde etc. unter dem Mikrosk polarisirten Lichte.* Der Vf. findet, dass das Mikroskop in der chemischen Ana wenig benutzt wird. Er hat die Einwirkung des polarisirten Lichtes auf krysta Strychnin, Santonin, Brucinsulfat, Cantharidin etc. studirt. In den meisten Fällen sich die Identificirung nur für reine Alkaloide möglich, indem Beimengungen stets wirkten. (Chem. N. **43.** 244. 27. [19.] Mai. London, Chem. Soc.)

H. Macagno, Ueber den *Nachweis von Anilinfarben in Rothweinen mit H Spektroskop.* Schüttelt man einen mit 1 oder 2 Vol. Wasser verdünnten natü Rothwein mit etwas Essigäther, so wird von diesem der Farbstoff gelöst und die zeigt im Spektroskop keine bestimmten Absorptionsbanden, sondern eine schwac neblige Absorption von F bis zum Ende des Spektrums. Da Fuchsin, Saffrani Methylviolet, die gewöhnlich zur Färbung des Weines benutzt werden, ebenfalls i äther löslich sind, aber im Roth bestimmte Absorptionslinien zeigen, so können diesem Wege leicht von dem echten Weinfarbstoffe unterschieden werden. Die f Zusammenstellung giebt die Absorptionsspectren dieser drei Substanzen in reinen gemischtem Zustande. Mit dem Zeichen < sind die Strahlen (nach der Welle bezeichnet, zwischen denen die Absorptionslinien liegen.

Fuchsin	Safranin	Methylviolet	Fuchsin u. Safranin	Fuchsin u. Methylviolet	Safranin u Methylviol
5775<	5586<	6100<	5775<	6100<	6100<
5625 |	5460 |	6000 |	5625 |	6050 |	6050 |
5490 |	5362 |	5892 |	5490 |	5892 |	5892 |
5425<	5175<	5817<	5290<	5850<	5850<
				5667<	5625<
				5586 |	5586 |
				5525 |	5525 |
				5362<	5400<

Die beiden letzteren Spectren geben zwei Absorptionsbanden von verschiedener Int Die untere Bande am Ende von Orange ist dunkler und schärfer bestimmt als Grün, wenn man eine Lösung von Safranin und Methylviolet beobachtet; das Geg trifft bei einer Mischung von Fuchsin mit Methylviolet zu. (Chem. N. **43.** 1(14. April.)

In einer späteren Mittheilung berichtet Vf. noch über das Verhalten anderer stoffe, worauf hiermit verwiesen sei. (Chem. N. **43.** 302—3. 6. Mai.)

William M. Hamlet, Ueber die *Bestimmung des Milchfettes.* Der Vf. hat v dene Fettbestimmungsmethoden geprüft und gefunden, dass ihm die Eindampf kleinen Glasschälchen, Zerreibung des trocknen Rückstandes und Extraction mit

n einem der bekannten Apparate die besten Resultate gegeben hat. (Chem. N. **43.** 170 bis 171. 14. April.)

S. P. Sharples, *Bestimmung des Milchfettes.* 5 g Milch werden in einer Platinschale mit flachem Boden von 65 mm Durchmesser und 15 mm Tiefe eingedampft. Die frische Milch bildet eine Schicht von 2 mm und nach dem Eintrocknen von höchstens 0,2 mm Dicke. Das Eintrocknen, wobei man jedes Rühren und jede Bewegung vermeiden muss, dauert etwa $1^1/_2$ Stunde. Zuletzt erhitzt man noch $^1/_4$ Stunde lang auf 105°; hierauf wird gewogen, die Schale mit Petroleumbenzin vollgegossen und unter eine Glasglocke gestellt. Nach einer halben Stunde giesst man die Flüssigkeit ab, füllt die Schale abermals und verfährt dann noch zwei Mal so. Endlich trocknet man bei 105° und wägt wieder. Das Fett im Rückstande bestimmt man durch Glühen der Asche. (Chem. N. **43.** 228. 20. Mai. [26. April.] Boston.)

Ambuhl, *Untersuchung der Butter.* Die Untersuchung einer frischen Butter umfasst: 1. Mikroskopische Prüfung; 2. Bestimmung des Fettgehaltes und qualitative Prüfung des Rückstandes; 3. Bestimmung des spec. Gewichtes des Butterfettes bei 100° C.; 4. Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren; 5. Reactionen auf fremde Farbstoffe. Die Resultate der so gepflogenen Untersuchung lassen ohne Weiteres auf Echtheit oder Art und Maass einer Verfälschung der Butter schliessen; alle übrigen Versuche, wie Bestimmung des Schmelzpunktes, die Löslichkeit in Aether und Art des Auskrystallisirens, die Akroleïn-Probe, die Buttersäure-Reaction können bei Seite gelassen werden.

Die *mikroskopische Prüfung* lässt ein Gemisch fremder Fette durch den Mangel an Milchfettkügelchen sofort erkennen.

Zur *Bestimmung des Fettgehaltes* der Butter benutzt Vf. Gerber's Aether-Extractionsapparat; die Stadt St. Gallen verlangt in frischer Butter einen Fettgehalt von mindestens 85 p. c., künstliches Einkneten von Wasser, Milch etc. wird hierdurch ausgeschlossen. Zur qualitativen Prüfung des Rückstandes löst man eine zweite Probe Butter auf gewöhnliche Art, filtrirt etc.

Die *Bestimmung des spec. Gewichtes des Butterfettes bei* 100° C. geschieht nach der Methode Königs in einem Wasserbade mit constantem Niveau und mittels kleinen Aräometer mit genauer Angabe der dritten und Annäherung der vierten Decimale. Echte Milchbutter hat bei 100° C. ein spec. Gew. von 0,867 bis 0,868, fremde Fette aber, welche zur Verfälschung der Butter dienen können, haben ein spec. Gew. von 0,858—0,860; eine Butter von 0,866 spec. Gewicht ist verdächtig, eine solche von 0,865—0,864 aber sicher verfälscht.

Die *Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes* nach Reichert (**79.** 149) hat so grosse Vorzüge vor der Methode Hehner, die festen Fettsäuren durch Wägung zu bestimmen, dass die letztere gar nicht mehr in Frage kommt; eine Bestimmung nach Reichert ist in 2 Stunden beendigt und erfordert eine einzige Wägung; genaue Einhaltung der vom Urheber angegebenen Zahlenverhältnisse ist zur Erlangung übereinstimmender Resultate Hauptbedingung. Die vom Vf. untersuchten Buttersorten erforderten im Mittel (auf 2,5 g Butterfett) 14,67 ccm $^1/_{10}$ Kali, Reichert hat Butter gefunden mit nur 13 ccm. Dagegen erfordern Rindsfett, Schweinefett, Talg die äusserst geringe Menge von 0,20 bis 0,25 und Rüböl 0,15. Mischungen solcher Fette mit Butter sind demgemäss leicht zu constatiren.

Die *Prüfungen auf fremde Farbstoffe* in der Butter erfolgen in der bekannten Weise. (Schweiz. Woch. f. Pharm. 1881; Arch. Pharm. [3.] **18.** 293—94. St. Gallen.)

P. Cassamajor, Ueber den *Nachweis einer Beimischung von Stärkezucker im raffinirten Zucker.* Vf. hat früher ein Mittel angegeben, durch welches man Stärkezucker erkennen kann, wenn solcher dem raffinirten Zucker beigemischt ist. Das Mittel bestand in dem Vermischen des Zuckers mit etwas weniger als seinem halben Gewichte kalten Wassers und Umrühren. Nach einigen Secunden erscheint der schwerer lösliche Stärkezucker in Gestalt weisslicher Flocken. Bei einem ihm kürzlich übergebenen verdächtigen Zucker erschienen wenige Flocken, die aber sehr bald sich auflösten und die Frage nach dem Stärkezucker-Zusatze unentschieden liessen. Wiederholte Proben gaben immer nur unsicheren Aufschluss. Vf. kam daher auf den Gedanken, den Zucker mit einer Flüssigkeit zu behandeln, welche wohl krystallisirten Zucker, nicht aber Stärkezucker zu lösen vermöchte. Nach mehreren Versuchen fand er hierzu Methylalkohol (vgl. dessen Anwendung zur Zuckerbestimmung (**79.** 695) von 50° am Gay-Lussac'schen Alkoholometer geeignet, wenn derselbe vorher mit Stärkezucker gesättigt worden. Diese Flüssigkeit löst Rohrzucker, weissen wie gelben, aber nicht Stärkezucker. Aethylalkohol ist nicht so brauchbar, weil darin die gummiartigen Stoffe nicht löslich sind. Der zu untersuchende Zucker muss vorher vollkommen trocken sein, damit der Alkohol nicht verdünnt wird; dann rührt man einige Minuten mit der bezeichneten Lösung von Stärkezucker in Methylalkohol um, lässt absitzen und giesst die klare Lösung ab. Der Rückstand kann mit

einer frischen Alkohollösung gewaschen werden. Wenn Stärkezucker zugegen ist, so bleiben dann nach einiger Ruhe weisse kreidige Flocken nebst einem feinen Rückstande. Diese feineren Theilchen beobachtet man bei Anwendung von Wasser niemals, da sie zu leicht gelöst werden. Vielleicht kann man die Verfälschung sogar quantitativ bestimmen. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Z.-Ind. 1881. 299. April.)

J. Skalweit, Ueber die *quantitative Bestimmung des Nicotins im Tabak.* Zahlreiche Nicotinbestimmungen, die der Vf. im Laufe der letzten Jahre ausgeführt hat, gaben ihm Gelegenheit, die Brauchbarkeit der verschiedenen analytischen Methoden zu prüfen. Er theilt seine darüber gemachten Erfahrungen in der Kürze mit, sich vorbehaltend, in einer grösseren Arbeit darüber ausführlich zu berichten. Die Methode, welche er selbst auf Grund dieser Erfahrungen als zweckentsprechend empfiehlt, ist die folgende.

Der zu untersuchende Tabak wird bei 50° C. auf einem regulirten Luftbade getrocknet, fein gepulvert, gesiebt und der Rückstand nach abermaliger Pulverung und Siebung zum Ganzen gemischt, so dass eine gleichmässige lufttrockne Durchschnittsprobe nach der Beendigung der Operation als feines Pulver vorliegt. Dasselbe wird in eine luftdicht geschlossene Flasche gebracht, in einer kleinen Probe der Feuchtigkeitsgehalt bei 100° ermittelt und dieser auf der Flasche notirt. Von der so vorgerichteten Substanz wiegt man 20,25 g ab, befeuchtet mit 10 ccm Normalschwefelsäure (1 ccm = 0,049 g H_2SO_4), spült dieselben mit 200 ccm 98 procent. Alkohol in einen Kolben und kocht zwei Stunden am Rückflusskühler, lässt erkalten, giesst in einen 250 ccm fassenden Messkolben, spült mit absolutem Alkohol nach, füllt bis zur Marke auf und schüttelt mehrere Male gut durch. Nach 6—12 Stunden ist die über dem Tabak stehende Lösung klar. Man pipettirt 100 ccm heraus und bringt dieselben in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Korke. Durch eine Bohrung desselben ist ein Trichterrohr mit feiner Spitze bis auf den Boden des Kolbens eingeführt, die andere enthält nur ein unter dem Korke abschneidendes Rohr, welches mit dem Kühler verbunden wird. Man destillirt die Hauptmenge des Alkohols ab, giesst nach dem Erkalten durch das Trichterrohr 30 ccm einer mässig verdünnten Kalilauge von 1,159 (die Kalilauge der Pharmakopöe wird zur Herstellung dieser Lauge mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) zum Rückstande, und destillirt auf dem Sandbade bei mässiger Flamme, bis die übergehenden Tropfen auf Lackmuspapier keine Reaction zeigen. Nach der Titration mit $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure hat man nur nöthig, die gefundenen Cubikcentimeter durch 2 zu multipliciren und mit 10 zu dividiren, um die Procente Nicotin des untersuchten Tabaks zu erhalten. (Durch Eindampfen des neutralisirten Destillates und Aufnehmen desselben in 98 procent. Alkohol überzeugt man sich von der Abwesenheit des schwefelsauren Ammoniaks. (Rep. anal. Chem. **1.** 165—68. 1. Juni. Hannover.)

Carl Seubert, Einfache Methode zur *quantitativen Bestimmung der Carbolsäure in Verbandstoffen.* (Arch. Pharm. [3.] **18.** 321—36. Ende Mai. [April.] Tübingen.)

A. Cloëtta und **Ed. Schaer,** Ueber die *Resorption der Carbolsäure* bei ärztlichen Anwendungen und über die passendste medicinisch-pharmaceutische Methode zum Nachweise und zur Bestimmung im menschlichen Harn. Es erweist sich in Uebereinstimmung mit den bisherigen, bei Bearbeitung grösserer Harnmengen gemachten Erfahrungen, auch für kleine Harnmengen (selbst unter 100 g) als einzig zuverlässige und zugleich einzig brauchbare Methode des Phenolnachweises, die Destillation unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und die nachherige Prüfung des Destillates 1. durch Behandlung mit Bromwasser, wobei Tribromphenol, in den kleinsten Mengen aus Alkohol in den charakteristischen Formen krystallisirbar und ausserdem zu directer quantitativer Bestimmung dienlich, gebildet wird; 2. durch Anwendung der Mercuronitratprobe, deren Färbung, obwohl nicht intensiv, doch sehr stabil ist. Diese Mercuronitratprobe, welche zuweilen viel weniger, als sie es verdient, gewürdigt worden ist, besteht in einer Erhitzung der phenolartigen Flüssigkeit (die farblos und möglichst frei von Beimengungen sein soll) mit ca. $^1/_3$ Vol. einer mässig concentrirten (10—15 procent.) Lösung reinen, oxydsalzfreien salpetersauren Quecksilberoxyduls, wobei 1—2 Minuten die Siedetemperatur eingehalten wird. Nach dem Erkalten und Stehen der Mischung bildet sich eine mehr oder weniger intensive hell blutrothe bis hell carmoisinrothe Färbung aus, die der Farbe stark verdünnten arteriellen Blutes am nächsten kommt, und, weil lange andauernd, auch nach Stunden und Tagen noch constatirt werden kann.

Bei Phenolverbindungen, welche über 1 : 10000 hinabgehen, sind diese beiden Reactionen einzig verwendbar, obwohl unter dieser Grenze die durch aussergewöhnliche Constanz der Färbung ausgezeichnete Ammoniak-Brom-Reaction mit Vortheil, besonders als Controlreaction, herbeizuziehen ist. Letztere, welche eintritt, wenn Phenollösungen zunächst mit kleinen Mengen wässerigen Ammoniaks (1—3 Tropfen Liq. Ammoniac. caust. pur. auf 5—10 g verdünnter Phenollösung) versetzt und darauf etwas frisches Bromwasser (weniger sicher auch Chlorwasser) zugefügt wird, beruht bekanntlich auf Bildung von

Anilin und Ueberführung desselben in einen Oxydationsfarbstoff. Sie erscheint in Form einer hell- bis gesättigt indigblauen Färbung, welche sich durch auffallend grosse Stabilität auszeichnet, da die Flüssigkeitsproben, an freier Luft stehend, selbst nach mehreren Wochen nur wenig von der ersten Intensität einbüssen. (Arch. Pharm. [3.] **18.** 241—71. Ende April. [Jan.] Zürich.)

A. Lehmann, Ueber die *Bestimmung des Gerbstoffes.* Folgendes Verfahren führt nach des Vf's. Versuchen zu ausserordentlich übereinstimmenden Resultaten. Eine Menge Substanz, deren Gehalt an Gerbsäure ca. 0,2—0,6 g entspricht, wird wiederholt mit frischen Mengen heissen Wassers ausgelaugt, die Auszüge erkalten gelassen, auf ein bestimmtes Volum (etwa 100 und 200 ccm, incl. der in Arbeit genommenen Substanz) gebracht und filtrirt. Zu 20 ccm oder 10 ccm mit der gleichen Menge kalt gesättigter Salmiaklösung versetzten Filtrates wird unter beständigem Umrühren aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette so lange Leimlösung zufliessen gelassen, als sich ein Niederschlag bildet. Die Leimlösung wird bereitet durch Auflösen von 1 g Gelatine in 100 ccm kalt gesättigter Salmiaklösung. Unter Beobachtung dieser Cautelen ballt sich der Niederschlag stets gut zusammen und setzt sich schnell ab. Einige Tropfen der überstehenden Flüssigkeit werden durch ein kleines Filter in ein Glasrohr gesogen, ersteres von aussen mit Wasser abgespült und die Flüssigkeit wieder auf mehrere Uhrgläser zurückfiltrirt. Nach Zusatz von einem Tropfen Leim- und Gerbsäurelösung auf zwei verschiedenen Gläsern sieht man bei eventuellem Ueberschusse des einen oder anderen eine Trübung entstehen, nach welcher man sich beim weiteren Titriren richtet. Um die Trübung deutlich wahrnehmen zu können, bedient man sich einer blanken dunklen Unterlage. Den Wirkungswerth der Leimlösung bestimmt man auf beschriebene Weise durch Titration einer Tanninlösung von bekanntem Gehalte und berechnet darnach (nach den verbrauchten Cubikcentimetern Leimlösung) die Gerbsäuremenge der zu untersuchenden Substanz. Nach diesem Verfahren gelang es, stets den Endpunkt der Reaction genau zu treffen, weshalb Vf. dasselbe allen anderen Gerbstoffbestimmungen vorzieht. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 321—22. Anf. Mai.)

A. H. Allen und **W. Thomson,** Ueber die *Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Fetten und Wachsarten.* Die Vff. versuchten folgendes Verfahren. 10 g des zu untersuchenden Fettes wurden in einer Porcellanschale mit 50 ccm einer 8 procent. alkoholischen Natronlösung gelinde erwärmt und bis zum Erkalten häufig umgerührt. Hierauf setzte man 15 ccm Methylalkohol hinzu und erhitzte, bis das verseifte Fett gelöst war, fügte weiter 5 g Natriumdicarbonat und zuletzt 50—70 g fein geriebenen geglühten Sand hinzu. Das Ganze wurde im Wasserbade ausgetrocknet und in einem Soxhlet'schen Extractionsapparate mit 100 ccm Petroleumäther extrahirt. Nach dem Abdestilliren des letzteren wurde der Rückstand getrocknet und gewogen. Nach diesem Verfahren fanden die Vff. folgende Mengen unverseifbarer Substanz in: Schweineschmalz 0,23, Olivenöl 0,75, Rapsöl 1,00, Baumwollsamenöl 1,64, Leberthran 1,32 und 0,46, Walrath 40,64, Bienenwachs 52,38, Carnaubawachs 54,87, Japanwachs 1,14, Harzöl 98,72, Mineralöl 99,90. Die unverseifbare Substanz des Leberthrans enthielt Cholesterin. Bei Walrath und den Wachsarten hinterliess die unverseifbare Substanz eine gewisse Menge Asche, jedenfalls deshalb, weil die Lösung des Melissyl- oder Cetylalkohols in Petroleumäther lösend auf die Natronseifen wirkt. Diese Uebelstände suchten die Vff. durch Bildung von Calcium- und Magnesiumseife zu verhüten, aber ohne Erfolg. Sie versuchten hiernach die Einwirkung verschiedener anderer Lösungsmittel auf die Natronseifen der Oele, wobei sich ergab, dass die Kohlenwasserstoffe ebenfalls lösend wirken. Hiernach giebt das Verfahren nur bei ungemischten thierischen und vegetabilischen Fetten und bei ungemischten Kohlenwasserstoffen gute Resultate, ist aber bei Mischungen beider unanwendbar. Für solche Fälle wird folgende Abänderung empfohlen. 5 g der Proben werden in einer Abdampfschale mit 25 ccm alkoholischem Natron erhitzt. Nach dem Abkühlen mit 50 ccm warmem Wasser versetzt, um die Seife zu lösen und die Lösung in einen Scheidetrichter von etwa 200 ccm gebracht. Die Schale spült man mit 20—30 ccm Wasser aus, setzt 30—50 ccm Aether hinzu und mischt gut. Die Abscheidung der ätherischen Schicht kann durch Abkühlen oder durch Zusatz von einigen Cubikcentimetern Alkohol beschleunigt werden. Die Aetherlösung, welche die unverseifbare Substanz enthält, wird in einem tarirten Gefässe nach Abdestilliren des Aethers zur Trockne gedampft. Die wässerige Seifenlösung muss ein zweites und drittes Mal mit Aether ausgewaschen werden. Hiernach wurden folgende Gemische untersucht: Olivenöl mit 60 p. c. Schieferöl, gef. 58,028; Olivenöl mit 20 p. c. Schieferöl, gef. 19,37; Olivenöl mit 60 p. c. Harzöl, gef. 53,05 und 59,42; Olivenöl mit 20 p. c. Harzöl, gef. 19,61; Schweineschmalz mit 40 p. c. Paraffinwachs, gef. 40,48. (Chem. N. **43.** 267. 10. [2.] Juni. London, Chem. Soc.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber Resorcinfarbstoffe, von P. WESELSKY und R. BENEDIKT. (Schluss aus voriger Nummer). Der *Resorcinmonomethyläther* giebt zwei Farbstoffe, welche in ihrem äusseren Ansehen und ihren Reactionen den entsprechenden Aethylderivaten fast vollständig gleichen. Ueber die Constitution der aus den Resorcinäthern entstehenden Farbstoffe lässt sich bisher nichts Bestimmtes sagen; nur so viel ist gewiss, dass sie verschieden von dem Diazoresorcinäther und somit keine directen Derivate des Diazoresorcins sind.

Destillirt man die bei der Diazoresorcinbereitung als Nebenproducte auftretenden Nitrokörper mit Wasserdampf, so geht, wie erwähnt, ein neues Nitroresorcin in die Vorlage über. Man schüttelt das wässerige Destillat sammt dem bereits Ausgeschiedenen mit Aether aus, verdunstet denselben und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Weingeist oder aus viel Wasser um. Das flüchtige Mononitroresorcin bildet orangerothe Prismen, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verflüchtigen und einen intensiven, an Orthonitrophenol erinnernden Geruch besitzen. Es schmilzt bei 85° und ist destillirbar; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. Bringt man es in Eisessig mit Brom zusammen, so krystallisirt ein Dibrommonitroresorcin aus.

Bei der Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Resorcinmono- und Diäthyläther wurden zwei isomere Mononitroresorcinmonoäthyläther erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Der flüchtige wird durch Ausschütteln des Destillates mit Aether und Umkrystallisiren des durch Abtreiben des letzteren erhaltenen Rückstandes aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten. Zur Gewinnung des nicht flüchtigen Nitroäthers wird der nach der Destillation mit Wasserdampf verbleibende Retorteninhalt filtrirt, mit Aether ausgeschüttelt und das Extrahirte durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. In ganz gleicher Weise wurden die Nitroderivate des Resorcinmonomethyläthers getrennt und gereinigt.

Der *nichtflüchtige Mononitroresorcinmonoäthyläther* krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in Nadeln und Blättern; seine Lösung in kochendem Wasser scheidet beim Erkalten lange, verfilzte, weiche Nadeln aus. Er schmilzt bei 131° und löst sich mit dunkelgelber Farbe in Aetzkali; nach einiger Zeit krystallisiren lange Nadeln des Kalisalzes aus. Die Analyse führt zur Formel $C_6H_3.NO_2OC_2H_5.OH$. Dieser Körper entsteht auch durch Oxydation des von ARONHEIM aus dem Resorcindiäthyläther erhaltenen Nitroresorcinmonoäthyläthers. Zur Darstellung des letzteren wurden 1 Thl. Resorcindiäthyläther mit 1 Thl. Amylnitrit in 5 Thln. Alkohol gelöst und mit 10 Thln. einer Mischung versetzt, welche aus gleichen Volumen Alkohol und rauchender Salzsäure bereitet und in Eis gekühlt worden war. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung gelber Krystalle und war nach einigen Stunden beendet. Dieses Verfahren hat den Vortheil gegenüber dem ARONHEIM'schen, dass man das Nitrosoproduct frei von allen öligen Beimengungen erhält. Man löst es zur vollständigen Reinigung in verdünntem Alkali auf, filtrirt und fällt mit Salzsäure aus. Zur Ueberführung dieses Körpers in die entsprechende Nitroverbindung kann concentrirte Salpetersäure nicht verwendet werden, weil dieselbe einen Dinitroresorcinäther erzeugt. Versuche, die mit rothem Blutlaugensalz und übermangansaurem Kali angestellt wurden, blieben ohne Erfolg. Leitet man hingegen die Dämpfe der salpetrigen Säure in Aether, welcher sehr fein vertheilten Nitrosoresorcinäther suspendirt enthält, so erzielt man nach einiger Zeit eine vollkommen klare Lösung. Zur Entfernung der Salpetersäure schüttelt man die Flüssigkeit wiederholt mit Wasser aus. Der Aether enthält dann nur mehr ein Nitroproduct, welches er nach dem Abkochen als langsam erstarrenden Rückstand hinterlässt. Man krystallisirt diesen aus möglichst wenig kochendem Benzol um und erhält beim Erkalten eine reichliche Ausscheidung compacter Krystalle, die bei 131° schmelzen und alle Eigenschaften des nichtflüchtigen Mononitroresorcinmonoäthyläthers zeigen.

Versetzt man die Lösung des nichtflüchtigen Mononitroresorcinäthers in Eisessig mit überschüssigem Brom, so erstarrt die Flüssigkeit sehr bald zu einem Krystallblei. Der so erhaltene *Dibrommonitroresorcinmonoäthyläther*, $C_6H.NO_2.Br_2.OC_2H_5.OH$, bildet schwach gelbe Nadeln, die bei 60° schmelzen.

Der flüchtige *Mononitroresorcinmonoäthyläther*, $C_6H_3NO_2.OC_2H_5.OH$, bildet weiche, schwefelgelbe Nadeln von intensivem Geruche, welche bei 79° schmelzen, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure sind. Dieser Körper kann auch aus dem nichtflüchtigen Mononitroresorcin erhalten werden. Man erhitzt je 5 g derselben mit 10 g äthylschwefelsaurem Kalium, 12 g Aetzkali und einigen Tropfen Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 140°, löst den Röhreninhalt in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Der Auszug wird mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstande befindet sich nur unverändertes Nitroresorcin; nichtflüchtiger Nitroresorcinäther hat sich nicht gebildet. Das wässrige Destillat enthält den flüchtigen Aether, welcher durch Umkrystallisiren gereinigt, leicht mit dem aus Resorcinmonoäthyläther erhaltenen erkannt werden konnte. Bei der Bromirung in Eisessig giebt dieser Körper einen

Monobrommononitroresorcinmonoäthyläther, $C_8H_8BrNO_4$, schön gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 114°. —

Die *Mononitroresorcinmonomethyläther*, $C_7H_7NO_4$, sind in allen ihren Eigenschaften den entsprechenden Aethylderivaten ausserordentlich ähnlich. Der nichtflüchtige Aether schmilzt bei 144°, der flüchtige bei 95°. (Monatsh. f. Chem. 1880. 886; Pol. Journ. **239.** 482—87. März.)

Herstellung von Farbstoffen durch Anwendung der Lauth'schen Reaction, von K. Oehler. (D. P. 12932 vom 14. Juli 1880.) Sulfanilsäure wird in die Diazoverbindung umgewandelt und mit einer salzsauren Lösung von Aethylanilin zusammengebracht. Die so erhaltene Aethylanilindiazobenzolsulfosäure, $C_6H_4<^{SO_3H}_{N_2.C_6H_4.N(C_2H_5)H}$, wird mit Zinn und Salzsäure reducirt und zerfällt dabei in Sulfanilsäure und Amidoäthylanilin, $(C_6H_4<^{NH_2}_{NH.C_2H_5})$.

Diesen Körper erhält man auch dadurch, dass salzsaures Aethylanilin mit Natriumnitrit behandelt wird, darauf das entstandene Nitrosoäthylanilin, $C_6H_5.N<^{NO}_{C_2H_5}$), nitrirt wird und der entstandene Nitrokörper $C_6H_4(NO_2).N<^{NO}_{C_2H_5}$ reducirt wird zu

$$C_6H_4.(NH_2).NH : C_2H_5.$$

Dies Amidoäthylanilin wird nach dem Verfahren von Lauth mit Schwefelwasserstoff und Oxydationsmitteln (Eisenchlorid) behandelt, wobei es sich wie Phenylendiamin verhält und einen blauen Farbstoff liefert. (Ber. Chem. Ges. **14,** 553. 14. März.)

Herstellung geruch- und farbfreier Alkoholarten und gleichzeitige Raffination und Regenerirung der dazu verwendeten Stoffe, von Simon Rössler in Troppau. (D. P. 13607 v. 15. Aug. 1880). Spiritus wird geruch-, fusel- und farblos gemacht, indem man denselben mit Kohlenwasserstoffen oder Fetten thierischen oder pflanzlichen Ursprunges mischt und dann über diesen destillirt. Zweckmässig wird zwischen Destillir- und Kühlapparat ein Behälter eingeschaltet, welcher die geschmolzenen Fettstoffe enthält. Nur die niedrig siedenden Alkohole gelangen in den Kühler. Bei der Raffination von Fuselöl wird der Fettstoff direct in den Destillationsapparat gegeben. Die mit Fuselöl gesättigte Fettmasse wird regenerirt. Umgekehrt kann man dies Verfahren zur Reinigung von Fetten anwenden. Das mit Fuselöl gemischte Fett wird längere Zeit erwärmt. Dabei scheiden sich die riechenden und färbenden Verunreinigungen als eine Schicht ab. Das Fuselöl wird abgezogen und durch Thierkohle und Destillation gereinigt. Das Fett wird durch Pressen oder Behandeln mit Wasserdampf von dem Fuselöle befreit. Die Filtrirkohle wird von anhaftendem Fette durch Waschen mit Fuselöl gereinigt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1128. 9. Mai.)

Neuerungen in der Erzeugung von Cyaniden der Alkali- und Erdalkalimetalle mittels Anwendung von Stickgas in geschlossenen Apparaten, von Victor Alder. (D. P. 12351 v. 11. März 1880). Die Alkali- und Erdalkalimetalle werden in Cyanide übergeführt, 1. wenn man deren Oxyde, Hydrate oder Carbonate mit Kohle in einer nicht oxydirenden Atmosphäre, Stickgas, glüht, wobei ein Zusatz von fein vertheiltem Eisen, das als Uebertragungsmittel des Kohlenstoffes wirkt, vortheilhaft sein soll; 2. wenn man die Sulfate oder Sulfide der Alkalimetalle mit kohlensaurem Kalk und Kohle in Stickgas erhitzt; 3. wenn die Alkalisulfate oder Sulfide mit Kohle und einem den Schwefel bindenden Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, oder auch mit Aetzkalk oder mit einem Gemenge der Metalle und Kalk in Stickgas geglüht werden; 4. wenn die Sulfide der Erdalkalimetalle mit Kohlenwasserstoffen erhitzt und die entstandenen Oxyde oder Carbonate nach 1. behandelt werden. Kohle oder Körper, welche nach dem Glühen poröse Kohle hinterlassen, werden mit den betreffenden Alkalilösungen getränkt, getrocknet und geglüht. Die Kohle kann auch noch mit einer Lösung von Eisensulfat oder -Chlorür imprägnirt werden. Die unter 3. genannten Metalle können als solche in Pulverform oder als Oxyde zugesetzt werden. Das Glühen findet in dicht verschliessbaren Retorten statt, in welche Röhren zum Durchleiten von Stickgas münden. Das Stickgas wird aus atmosphärischer Luft gewonnen, indem diese durch ein System von Röhren geleitet wird, wo sie ihren Sauerstoff an Alkalisulfide, besonders Schwefelbarium, abgiebt, mit dessen Lösung poröse Substanzen getränkt sind. Anstatt atmosphärischer Luft wird auch die Feuerluft aus der Esse, nach der Befreiung von Kohlensäure, schwefliger Säure etc. durch Kalkhydrat, über die Stoffe geleitet. Wenn diese nicht mehr wirksam sind, können sie durch einfache Reduction in einem Flammofen regenerirt werden. Das Stickgas wird in einem Gasbehälter angesammelt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1126—27. 9. Mai.)

Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Diazoanisolen auf Naphtole und Naphtosulfosäure von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. (D. P. 12451 v. 3. Jan. 1879). Die Amidoderivate der Phenoläther werden in Diazoverbindungen umgewandelt und können dann als solche oder in Form von Sulfosäuren mit Aminen und Phenolen unter Bildung von Azofarbstoffen combinirt werden. Zur Darstellung der Diazoanisole, bez. deren Sulfosäuren werden besonders namhaft gemacht: Amidoanisol, Amidophenetol, Amidophenamylol, die Methyl- etc. Aether des Amidokressols und der Amidonaphtole, bez. die Sulfosäuren dieser Verbindungen. Diese geben mit je einem Molekül β-Naphtol- oder Naphtolsulfosäure rothe und violette Azofarbstoffe. Ein scharlachrother Farbstoff z. B. wird folgendermaassen erhalten. 10 kg Anisidin werden mit 30 kg conc. HCl in 200 l Wasser gelöst und durch Zusatz von 5,61 kg Natriumnitrit in salzsaures Diazoanisol verwandelt. Bei dem Eintragen dieser Lösung in eine stets alkalisch gehaltene Lösung von 18,20 kg β-naphtolsulfosaurem Natrium scheidet sich das „Anisolroth" ab. Die Aether der Amidonaphtole erzeugen violette Farbstoffe. Die Amidoanisolsulfosäuren werden so dargestellt, dass entweder Anisidin sulfurirt oder Anisolsulfosäure nitrirt und amidirt wird. Diese geben nach der Umwandlung in Diazokörper mit β-Naphtol oder dessen Mono- oder Disulfosäure rothe, cochenilleähnliche Farbstoffe. Die Aether der Amidonaphtolsulfosäuren erzeugen wiederum violette orseilleähnliche Farbstoffe.

Da die Einwirkung der β-Naphtoldisulfosäure auf die Diazoverbindungen der Phenole und ihrer Aether bereits Meister, Lucius und Brüning patentirt worden ist (vergl. D. P. 3229 v. 24. April 1878 und D. P. 7217 vom 3. Dec. 1878), so beziehen sich die Patentansprüche der Ludwigshafener Fabrik auf die Herstellung von Farbstoffen durch Einwirkung der Diazoanisole auf β-Naphtolmonosulfosäure und der Diazoanisolsulfosäuren auf Naphtole, Naphtolmonosulfosäuren und Naphtoldisulfosäuren, so weit letztere nicht nach D. P. 3229 gewonnen sind. (Ber. Chem. Ges. **14.** 552—53. 14. März.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 31. **Chemisches Central-Blatt.** 3. August 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Chamberland und **Roux**, Ueber die *Nichtexistenz von Mikrozyma cretae.* Im Mai 1880 begaben sich die Vff. auf Veranlassung von PASTEUR in die Steinbrüche von Meudon, wo sie zwei Kreideblöcke, die soeben aus einer tiefen Gallerie herausgeschlagen waren und ungefähr 5—6 kg wogen, in Empfang nahmen und sogleich in das Laboratorium zur weiteren Untersuchung schafften. Diese Blöcke wurden in Stücke geschlagen und von der frischen Bruchfläche einige Gramm abgeschabt, um sie mit allen nöthigen Vorsichtsmassregeln in eine Reihe von Röhren zu bringen, welche gezuckertes Hefewasser enthielten. Man weiss, dass dieses Mittel sehr geeignet für die Cultur mikroskopischer Organismen, besonders des Milchsäure- und des Butterfermentes ist, namentlich wenn man Calciumcarbonat hinzufügt. Ein Theil dieser Röhren wurde vor der Lampe geschlossen, ein anderer in Communication mit der Luft gelassen, doch durch einen Baumwollstöpsel verstopft. Zur Vergleichung richtete man andere Röhren von gewöhnlicher Kreide ohne besondere Vorsichtsmassregeln her, ein Theil dieser Röhren wurde ebenfalls vor der Lampe geschlossen, ein anderer mit Baumwolle verstopft. Einige davon erhitzte man auf 115° in einem Bade von Chlorcalcium. Alle diese Röhren wurden in zwei Reihen getheilt, die eine blieb bei 30°, die andere bei 38°. Jede Reihe enthielt Röhren mit Kreide von Meudon, mit gewöhnlicher Kreide und solche Röhren, die auf 115° erhitzt waren. Nach 24 Stunden entwickelten alle nicht erhitzten Röhren, welche mit gewöhnlicher Kreide beschickt waren, Gas, und zeigten unter dem Mikroskop verschiedene Organismen, unter denen besonders das Milchsäureferment vertreten war. Der Zucker war invertirt, ein Theil davon verschwunden und in der Flüssigkeit war leicht die Gegenwart von Milchsäure nachzuweisen. Alle Röhren, welche frische Kreide von Meudon enthalten hatten, oder welche auf 115° erhitzt waren, hatten keine Veränderung erlitten; sie blieben vollständig klar, entwickelten kein Gas und ihr Gehalt an Zucker änderte sich nicht, sie zeigten übrigens keine Spur mikroskopischer Organismen, und zwar alles dies nach Jahresfrist. Es folgt hieraus, dass die Kreide von Meudon sich gerade so wie die durch Erhitzen sterilisirte Kreide verhält, dass sie in ihrem Innern nichts einschliesst, was zur Entstehung mikroskopischer Organismen führen könnte. Dieses Resultat entspricht also demjenigen, welches BÉCHAMP im Jahre 1866 über Mykrozyma cretae veröffentlicht hat. (C. r. **92.** 1165—66. [16.*] Mai.)

A. Béchamp, Ueber die *geologischen Mykrozymen.* Antwort auf die vorstehende Mittheilung von CHAMBERLAND und ROUX. Vf. hält der widersprechenden Ansicht der Genannten gegenüber seine früheren Mittheilungen aufrecht, insofern er mittels dieser Mykrozymen Alkohol, Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure darstellen konnte. Er gedenkt, dies in einer ausführlicheren Mittheilung zu beweisen. (C. r. **92.** 1291—92. [30*.] Mai.)

A. Béchamp, *Von der Rolle und dem Ursprunge gewisser Mykrozymen.* Seit sich der Vf. mit dem Studium der molekularen Granulationen, besonders derer, die er Mikro-

zymen genannt hat, und welche bei jeder Gährung vor irgend einer anderen organisirten Substanz auftreten und in reichlicher Menge in Kalkfelsen und anderen Gesteinen, sowie in den Activitätscenten (Zellen etc.) der organischen Wesen existiren, hat er überall nach ihnen gesucht, wo anzunehmen war, dass sie sich finden. Dabei suchte er auch die Frage nach ihrer Bedeutung in der Natur und nach ihrem Ursprunge zu lösen.

Vf. theilt die Resultate einer längeren ausgedehnten Versuchsreihe mit, durch welche er Mykrozymen und Bacterien sowohl in Sümpfen, als auch in dem Kalkboden, im kalkhaltigen Strassenstaube etc. aufgefunden und ihre gährungserregende Wirkung nachgewiesen hat. (C. r. **92.** 1344—47. [6.*] Juni.)

Chamberland und **Roux,** Ueber die *Nichtexistenz von Mykrozyma cretae.* Antwort auf die vorstehende Note von A. Béchamp. Die Vff. halten ihre, dem Einwande Béchamp's gegenüber negativen Resultate aufrecht. (C. r. **92.** 1347—48. [6.*] Juni.)

F. Roux, Ueber eine *Hefe, welche kein Inversionsferment ausscheidet.* Im Jahre 1879 konnte Vf. aus einer Probe veränderten Traubenzuckers eine Hefe abscheiden, welche Zucker wie Bierhefe in Gährung versetzte, aber sich von den übrigen Hefen durch besondere Eigenthümlichkeiten unterscheidet. Seitdem ist er derselben mehrmals wieder begegnet. Diese Hefe ist eine wirkliche Hefe, d. h. sie entwickelt sich vollständig wie gewöhnliche Bierhefe, ihre Zellen sind etwas mehr gerundet und etwas kleiner, indem ihr Durchmesser nicht grösser als 0,0045 mm ist. In einer Lösung von Traubenzucker oder in Bierwürze bringt sie eine rasche alkoholische Gährung hervor und setzt sich auf dem Boden des Gefässes ab, wie die Unterhefe in den Bierbrauereien. Die günstigste Temperatur ist 30—35°. Die interessanteste Eigenschaft aber, welche sie besitzt, ist die, dass sie Rohrzucker nicht in Gährung versetzen kann. Wird sie in eine Lösung von Rohrzucker gebracht, so entwickelt sie sich langsam ohne Gasentwickelung, und wenn man die Lösung, nachdem die Hefe darin lange Zeit gelebt hat, untersucht, so findet man, dass der Zucker durchaus nicht invertirt ist und dass sich auch kein Alkohol gebildet hat. Diese Hefe scheidet also kein Inversionsferment aus. Versetzt man die Zuckerlösung mit etwas Inversionsferment aus gewöhnlicher Hefe, so tritt bald Kohlensäureentwickelung ein und Alkohol bildet sich. Das Gleiche ist der Fall, wenn der Zucker vorher durch Säuren invertirt war. (Bull. Par. **35.** 371—73. [5.*] April. Paris, Soc. Chim.)

M. U. Gayon, *Einfluss der Bernsteinsäure auf die Gährung des Rohrzuckers.* Wenn man Bierhefe in eine Lösung von Rohrzucker bringt, so nimmt dieser Wasser auf und verwandelt sich in Glykose, welche dann in Gährung übergeht. Hier wirken zwei Inversionsfermente, das lösliche, von Berthelot isolirte, und die Bernsteinsäure, welche nach Pasteur in allen gährenden Flüssigkeiten vorkommt. Man weiss, dass das erste ausreicht, aber es fragt sich, ob es nothwendig ist und ob bei seiner Abwesenheit nicht vielleicht die Bernsteinsäure die Inversion des Rohrzuckers ebenso gut bewirken könnte. Die Frage kann nicht unter Anwendung der bekannten alkoholischen Fermente gelöst werden, weil diese stets das Inversionsferment secerniren, dessen sehr energische Wirkung die der Bernsteinsäure maskirt. Dagegen vermag sich der Mucor circinelloïdes, wie Vf. früher gezeigt hat, in einer Rohrzuckerlösung zu entwickeln, ohne diese zu invertiren, während er andererseits die alkoholische Gährung des invertirten Zuckers bewirkt. Begabt mit einer gährungserregenden Kraft, wie die Bierhefe, bewirkt er zugleich die Entstehung derselben beiden Producte und fast in derselben Menge. Dieses Ferment ist demnach sehr geeignet zur Entscheidung der obigen Frage. Wenn der Mucor circinelloïdes sich in einer gemischten Lösung von Glykose und Rohrzucker entwickelt, so gährt erstere und letzterer bleibt unverändert. Diese Thatsache allein genügt, dass die Bernsteinsäure, welche bei der Gährung entsteht, selbst in statu nascendi kein Inversionsvermögen besitzt. Vf. hat gleichwohl noch einige Versuche ausgeführt, um die Frage sicher zu entscheiden. Am 5. Dec. 1880 wurden 6 Ballons mit doppeltem Halse (nach Pasteur) folgendermassen präparirt:

a und a': 0,5 g Bernsteinsäure, 2,0 g reiner Rohrzucker und 125 ccm Hefenwasser
b und b': 0,1 g Bernsteinsäure, 2,0 g reiner Rohrzucker und 125 ccm Hefenwasser
c und c': 0,05 g Bernsteinsäure, 2,00 g reiner Rohrzucker und 125 ccm Hefenwasser.

Vorläufige Versuche hatten gezeigt, dass der Mucor sich in Lösungen, die mehr als 0,5 g Bernsteinsäure enthalten, schlecht entwickelt. Die Ballons a, b und c wurden überdies mit reiner, von Mucor freien Bierhefe versetzt. Am 8. Jan. 1881 wurden die Versuche beendigt, in keinem Falle hatte Gährung stattgefunden. Der Mucor hatte sich entwickelt, indem er ein voluminöses Mycelium gab. Die Analysen ergaben:

	a	a'	b	b'	c	c'
Säuregrad	56 ccm	67 ccm	Spuren	13 ccm	Spuren	7 ccm
Invertzucker	0	0	0	0	0	0
Rohrzucker	2,01 g	2,11 g	2,07 g	2,13 g	2,05 g	2,15 g

Die Acidität war durch Kalkwasser gemessen worden.

Hiernach ist also die Bernsteinsäure in der That nicht fähig, für sich allein die Inversion des Rohrzuckers zu bewirken. Es muss aber hierbei auf eine Fehlerquelle aufmerksam gemacht werden. In gewissen Fällen, wenn die Menge der Bernsteinsäure gross ist, oder wenn das Kochen zur Präparation der PASTEUR'schen Ballons längere Zeit fortgesetzt wurde, wird leicht ein Theil des Zuckers invertirt; in diesem Falle bewirkt der Mucor eine langsame Gährung, aber der invertirte Zucker findet sich am Ende des Versuches seiner ganzen Menge nach wieder. (Bull. Par. **35**. 501—3. [5.*] Mai. Paris, Soc. Chim.)

Carl Richter, *Beiträge zur genaueren Kenntniss der chemischen Beschaffenheit der Zellmembranen bei den Pilzen.* Die Membran der Pilzzellen besteht aus Cellulose. Eine besondere Pilzcellulose, welche bisher nach DE BARY'S Vorgange angenommen wurde, existirt nicht. Was man dafür hielt, ist nichts anderes, als mit anderen Substanzen verunreinigte Cellulose. Durch wochenlange Einwirkung von kalter Kalilauge zeigen die Pilzzellmembranen alle charakteristischen Eigenschaften der Cellulose; sie werden durch Jodlösung und Schwefelsäure gebläut und durch Kupferoxydammoniak in Lösung gebracht. Die Annahme einer besonderen Pilzcellulose stützte sich aber gerade auf das Ausbleiben der beiden zuletzt genannten Reactionen. Auf Grund der mit Phloroglucin vorgenommenen Prüfung lässt sich aussagen, dass in den Zellwänden der Pilze (incl. Flechten) Holzsubstanz (Lignin) nicht gebildet wird. Hingegen konnte auf Grund der Cerinsäure-Reaction in einigen Pilzen (z. B. Daedalea quercina) die Gegenwart von Korksubstanz (Suberin) constatirt werden. (Wiener Anz. 1881. 102. [5.*] Mai. Wien, pflanzenphysiol. Inst.)

Hans Molisch, Ueber die *Ablagerung von kohlensaurem Kalk im Stamme dicotyler Holzgewächse.* Bei einer nicht geringen Anzahl von dicotylen Holzgewächsen wird im Stamme kohlensaurer Kalk abgelagert, und zwar in der Regel im Kernholze oder an solchen Orten, wo die Zellen ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften erkennen lassen, wie sie dem Kernholze zukommen. Solche Orte aber sind 1. das vom Kernholze umschlossene Mark, 2. todtes, verfärbtes Wundholz und 3. todte, verfärbte Astknoten. — Der $CaCO_3$ wird im Holze hauptsächlich in den Gefässen abgesetzt, häufig findet man auch einzelne von allen anderen Holzelementen mit dem genannten Kalksalze erfüllt. — Die Ausfüllung der Gefässe und Zellen ist meist eine so vollständige, dass man in der Asche gewöhnlich solide Abgüsse bemerkt, welche nicht nur die Form des Lumens, sondern auf ihrer Oberfläche auch einen genauen Abdruck von dem Relief der Wand erkennen lassen. — Die Ablagerung des $CaCO_3$ beginnt in den Markzellen und wahrscheinlich auch in den Gefässen an der Innenfläche der Wand und schreitet von hier aus gegen die Mitte des Lumens vor. In jenen Fällen, wo die Gefässe und Zellen $CaCO_3$ führen, ist der Mineralgehalt der Membran, wenn man von den Markzellen absieht, im Allgemeinen kein auffallender. — Der kohlensaure Kalk ist krystallinisch und weist mitunter eine concentrische Schichtung (Anona) und eine strahlige Structur auf (Acer). — Die eigenthümliche Thatsache, dass das erwähnte Kalksalz in der Regel nur in den oben genannten Orten abgelagert wird und nicht im Splinte, hängt wahrscheinlich mit der sehr geringen Leitungsfähigkeit der Kernholzfaser für Wasser und darin gelöste Stoffe zusammen, welche bedingt, dass der in CO_2-haltigem Wasser gelöste $CaCO_3$ das Kernholz ungemein langsam durchdringt. Wenn nun in der langen Zeit, während welcher die Kalklösung im Kernholze verweilt, die Temperatur in demselben steigt, so wird CO_2 aus der Lösung entweichen, und es muss, da ja die im Wasser absorbirte CO_2 das Lösungsmittel des Kalkes war, sofort eine entsprechende Menge von $CaCO_3$ sich niederschlagen. (Wien. Anz. 1881. 127—28. [19*.] Mai. Wien, pflanzenphysiol. Inst.)

J. F. Eykmann, Ueber den *giftigen Bestandtheil, das ätherische und fette Oel von Illicium religiosum Sieb. (Sternanis).* (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20**. 333—42. 10. Mai. Yokohama; wird fortgesetzt.)

Boussingault, Ueber die *Dissociation der Säure in den Nitraten des Bodens* während der Vegetation im Dunkeln. Vf. findet, dass ein zuvor steril gemachter Boden nach der Vegetation im Dunkeln Spuren organischer Substanzen enthielt, welche wahrscheinlich eine Secretion der Wurzeln sind und eine zerstörende Wirkung auf die Säure der Nitrate ausüben, die man dem Boden einverleibt hatte. (Ann. Chim. Phys. [5.] **22**. 433 bis 450. April.)

P. de Gasparin, Ueber den *Phosphorsäuregehalt in vulkanischen Böden.* Vf. veröffentlichte neuerlich Analysen verschiedener Erden vom Vesuv, welche zwischen 0,60 und 0,80 p. c. Phosphorsäure ergaben. Dass hier in diesem relativ hohen Gehalte die ausserordentliche Fruchtbarkeit dieser Böden begründet sei, wie Ricciardi annimmt, will Vf. nicht zugestehen, und führt andere Böden gleicher Fruchtbarkeit aus Unteritalien und Sicilien an, welche kaum mehr als 0,2 p. c. Phosphorsäure enthalten. (C. r. **92.** 1322 1324. [6.*] Juni.)

L. Ricciardi, Ueber die *Rolle der Phosphorsäure in den vulkanischen Böden.* Der Vf. geht auf die in der vorstehenden Notiz von Gasparin gegen seine Ansicht über den Einfluss der Phosphorsäure auf die Fruchtbarkeit dieser Böden ein und stützt letztere durch Anführung neuer Thatsachen. (C. r. **92.** 1514—16. [27.*] Juni.)

E. W. Prevost, *Wachsthum der Pflanzen in durch Regen abgeschwemmtem Boden.* Die Versuche wurden in Trögen aus glasirtem Steingute von 18″ Durchmesser und 10″ Tiefe ausgeführt, von denen jeder 100 Pfd. Boden enthielt und mit einer Vorrichtung versehen war, um das Drainwasser aufzufangen. Vf. giebt die Analyse des Bodens der Drainwässer und der Pflanzenasche, welche er in Tabellen zusammenstellt. (Chem. N. **43.** 245. 27. [19.] Mai. London, Chem. Soc.)

Heinr. Struve, *Zur Kenntniss der Blutkrystalle und des Blutfarbstoffes.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 930—32. 25. April. [31. März.] Tiflis.)

L. Fréderique, *Untersuchungen über die Eiweisskörper des Blutserums.* Das Serum des Pferdeblutes enthält nach dem Vf. neben Paraglobulin kleine Mengen fibrinogener Substanz, welche der Umwandlung in Fibrin entgangen sind. Wenn man Paraglobulin durch Fällung des mit dem 20fachen Volum Wasser verdünnten Serums mit Essigsäure darstellt, so beobachtet man nach dem Vf. neben dem körnigen Niederschlage des Paraglobulins zähe, an den Wänden des Gefässes haftende Flocken von Fibrinogen, die sich ausserdem durch die unvollständige Löslichkeit in verdünnter Salzlösung auszeichnen. Diese kleinen Beimengungen von Fibrinogen kommen aber wenig in Betracht, wenn man das Paraglobulin durch Sättigung des Serums mit schwefels. Magnesia und mehrfach wiederholtes Auflösen des Niederschlages in Wasser, Fällen mit schwefelsaurer Magnesia darstellt. Das so dargestellte Paraglobulin ist vermöge seines Salzgehaltes ausserordentlich leicht löslich in Wasser. Concentrirte Lösungen von 15—20 p. c. sind klar, aber stark opalisirend und halten sich Jahre lang ohne Veränderung. Auch das ausgefällte Paraglobulin hält sich lange Zeit, entgegen der gewöhnlichen Annahme, unverändert. Die specifische Drehung solcher Paraglobulinlösungen von 1,13—3,88 p c. betrug im Mittel von 6 Bestimmungen 47,8° links. Das Drehungsvermögen des Paraglobulins ermöglicht eine einfache und genaue quantitative Bestimmung desselben.

Um zu entscheiden, ob das schwefelsaure Magnesia enthaltende Filtrat von Paraglobulin nun einen Eiweisskörper enthält, wendete der Vf. die Methode der fractionirten Fällung durch Erhitzen an. Die Hauptmasse fiel in Form eines Coagulums aus, durchschnittlich bei 40—50°. Das Filtrat davon konnte bis 60° erhitzt werden, ohne dass sich eine Trübung zeigte, ein wenig über 60° trübte es sich von neuem und gab ein minimales Coagulum. Wenn man dann abfiltrirt, erhält man eine dritte, bisweilen auch noch eine vierte Coagulation, aber die Mengen sind minimal gegenüber der ersten. Das erste Coagulum erwies sich, entsprechend den Angaben von Denis, Heynsius und Hammarstein, in Wasser vollständig löslich. Die wässerige Lösung gerinnt beim Erhitzen gegen 50°, das Coagulum ist nunmehr in Wasser unlöslich. Vf. schlägt vor, speciell diese durch Kochsalz oder Magnesiumsulfat ausgefällte Substanz, die sich in conc. Salzlösung anscheinend unbegrenzt lange unverändert erhält, Serin zu nennen. Die spec. Drehung des Serins beträgt im Mittel 57,3° links.

In einer Reihe von Versuchen bestimmte Vf. den Gesammt-Eiweissgehalt des Serums durch Ausfällung mit Alkohol etc. und die Polarisation und berechnete daraus die spec. Drehung des darin enthaltenen Gesammteiweiss. Dieselbe nähert sich in den paraglobulinreichen Serumarten mehr der Drehung des Paraglobulins, in den paraglobulinarmen mehr der des Serumalbumins; so für das Kaninchenblut 55,2—56,4°, für Rinderblut 50,36—52,1°, für Pferdeblut 50,4°.

Mit Hülfe der bekannten spec. Drehung des Paraglobulins und Serumalbumins kann man diese beiden Substanzen im Blutserum quantitativ bestimmen. Man bestimmt zuerst die Gesammtdrehung des Serums, dann schlägt man das Paraglobulin aus dem Serum durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia nieder, löst den Niederschlag zu demselben Volum, welches das angewendete Serum hatte und bestimmt die Drehung dieser Lösung. Aus diesen Daten lässt sich der Gehalt an Paraglobulin und Serumalbumin leicht berechnen. Vf. führt 3 Bestimmungen an, in denen das Gesammteiweiss berechnet und durch Fällung mit Alkohol bestimmt wurde. Die Uebereinstimmung ist eine sehr nahe.

Das Verhältniss zwischen beiden Eiweisskörpern zeigt erhebliche Schwankungen. (Arch. e Biol. 1880. I; Med. C.-Bl. **19.** 309—10.)

Rich. Maly, Ueber die *Dotterpigmente.* Für die Untersuchung des die gelbe Färbung der Dotter bedingenden, gewöhnlich als Luteïn bezeichneten Farbstoffes hat es bisher an einem passenden ausgiebigeren Materiale gefehlt; ein solches findet sich in den prächtig rothen Eiern der Seespinnen (Maja), die man sich kiloweise verschaffen kann. Sie sind sehr farbstoffreich und dabei relativ fettarm, denn sie enthalten nur 13,7 p. c. in Aether lösliche Körper. Die indigoblaue Reaction mit Salpetersäure und die Indifferenz zu Alkalien, sowie die Spectralerscheinung zeigen, dass darin dasselbe Pigment (Luteïn) vorliegt, wie es im Dotter der Hühnereier und in den retinalen Oelkugeln der Wirbelthiere enthalten ist. Es war aber möglich, zu zeigen, dass das sogen. Luteïn kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von zwei Pigmenten, einem gelben und einem dunkelrothen, ist. Das erste wird *Vitelloluteïn*, das zweite *Vitellorubin* genannt. Man kann auf drei verschiedene Weisen beide von einander trennen.

1. Erhitzt man das wässerige, roth gefärbte Dotterextract mit etwas Säure zum Kochen und behandelt das getrocknete, die Farbstoffe einschliessende Eiweisscoagulum successive im Extractionsapparate mit Petroleum und Schwefelkohlenstoff, so bekommt man mit dem ersteren im Wesentlichen den gelben, mit dem letzteren den rothen Farbstoff in Lösung.

2. Thierkohle entzieht dem (rothgelben) alkoholischen Dotterextracte zuerst und vorwiegend den rothen Farbstoff.

3. Barytwasser fällt aus dem alkoholischen Dotterauszuge die Bariumverbindung des Vitellorubins in Form eines dunkel mennigrothen Niederschlages, während das Vitelloluteïn nicht gefällt wird.

Die Abhandlung enthält dann die Beschreibung, wie die beiden einzelnen Pigmente genauer von einander getrennt und einigermassen rein dargestellt werden können. Die Magnesiumverbindung des Vitellorubins ist in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit dunkelrother (in CS_2 purpurrother) Farbe löslich und kann aus den beiden ersten Lösungsmitteln durch Alkohol in rothen Flocken ausgefällt werden. Es enthält kein Eisen und auch keinen Stickstoff; auch das Vitelloluteïn ist stickstofffrei.

Das Vitellorubin giebt ein breites, schwaches Absorptionsband, welches die *F*-Linie einschliesst; das Vitelloluteïn giebt zwei schmale, deutlich von einander getrennte Bänder.

Das Vitellorubin ist sehr empfindlich; in dünnen Schichten eingetrocknet, oder auf damit getränktem Papiere verschwindet es je nach der Menge in ein paar Stunden bis Tagen völlig, d. h. es wird weiss. Diese Abbleichung ist eine Oxydationserscheinung und findet, aber langsamer, auch im Dunklen bei Gegenwart von Luft statt.

Nachdem die Dotterpigmente hiermit als stickstofffreie Körper, was durchaus unerwartet erscheinen muss, erkannt sind, ist es sehr unwahrscheinlich, dass sie in einer genetischen Beziehung zum Hämoglobin stehen, wie auch aus ihrem verhältnissmässig massenhaften Auftreten bei den Crustaceen hervorgeht. (Wiener Anz. 1881. 117—18. [12*.] Mai; Monatsh. für Chem. **2.** 351—68.)

Albrecht Kossel, Ueber die *Verbreitung des Hypoxanthins im Thier- und Pflanzenreiche.* Vf. theilt Versuche mit, welche zeigen, dass das Hypoxanthin in weit grösserer Menge in den thierischen Organen vorhanden ist, als man nach den bisherigen Untersuchungen annehmen durfte. Folgender Procentgehalt wurde in den verschiedenen Organen, berechnet auf verschiedene Substanzen, nachgewiesen: Milz (Mensch) 0,096, Milz (Hund) 0,096, Nieren (Mensch) 0,068, Nieren (Hund) 0,053, Leber (Hund) 0,082, periphere Muskeln (Kind) 0,048, Herz (Mensch) 0,039, Gehirn (Mensch) weisse Substanz 0,029, graue Substanz 0,024.

Dass dieser Körper am reichlichsten in denjenigen Organen gefunden wird, in die man die wichtigsten chemischen Umwandlungen stickstoffhaltiger Körperbestandtheile verlegen muss (Nieren, Leber, Milz), spricht für seine Betheiligung an diesen Processen. Fassen wir fernerhin auch seine Verbreitung im Pflanzenreiche ins Auge, so erscheint das Hypoxanthin als ein nothwendiges Product derjenigen Lebensprocesse, welche Pflanzen und Thieren gemeinsam sind. In Bezug auf letzteres theilt Vf. Versuche mit, welche zeigen, dass das Hypoxanthin nicht blos als Endproduct des pflanzlichen Stoffwechsels auftritt, sondern auch im lebensfähigen Pflanzengewebe vorhanden ist, freilich nicht in geformtem Zustande. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 267—71. 12. [2.] Mai. Strassburg, Physiol.-chem. Inst.)

F. Röhmann, Ueber die *Ausscheidung von Salpetersäure und salpetriger Säure aus dem Organismus.* Nachdem der Vf. bei seiner Untersuchung über die saure Harngährung (**81.** 378) das Vorkommen von Salpetersäure, welche bereits von Schönbein behauptet worden war, nachgewiesen und dadurch die Möglichkeit der Entstehung der im

Harn sich findenden salpetrigen Säure auf eine Reduction der ersteren unter dem Einflusse von Spaltpilzen zurückgeführt hatte, kam es darauf an, hierüber genauere Anhaltspunkte zu gewinnen. Zuerst war zu entscheiden, ob die salpetrige Säure nicht etwa auch bei der Harnfäulniss durch fermentative Oxydation von Ammoniak entstehen könne. Diese Frage liess sich entscheiden durch einen Vergleich der Menge von Stickoxyd, welche sich im frischen Harn findet mit der Menge calorimetrisch bestimmter salpetriger Säure, die sich bei der Harnfäulniss bildet. Wenn die Menge der letzteren grösser war, als dem Stickoxydgehalte des frischen Harnes entsprach, so konnte sich dies nur durch eine Oxydation von Ammoniak erklären. Versuche mit Hunden und Kaninchen ergaben ein negatives Resultat, indem die Menge der calorimetrisch nachweisbaren salpetrigen Säure nie grösser war, als dem Stickoxydgehalte des frischen Harns entsprach.

Es lag ferner nahe, die Frage zu entscheiden, woher die Salpetersäure im Harn stammt. Sie könnte entweder ausschliesslich durch die Nahrungsmittel eingeführt sein, da sowohl Fluss- und Quellwasser, als auch viele zur Speise dienende Pflanzen kleine Mengen von Salpetersäure enthalten, sie könnte aber auch erst im Organismus sich bilden. Diese Frage wurde dadurch zur Entscheidung gebracht, dass man ein Kaninchen und einen Hund nur mit salpetersäurefreier Nahrung (Milch, Weissbrod, Fleisch, in denen vorher die Abwesenheit von Salpetersäure direct nachgewiesen war) fütterte. In keinem Falle wies der Harn Salpetersäure auf, während sie bei Zuführung anderer Nahrung auftrat. Hieraus ergiebt sich, dass die Salpetersäure des Harns nicht im Organismus gebildet wird, sondern ausschliesslich aus der Nahrung stammt. Da auch im Speichel Salpeter- bez. salpetrige Säure aufgefunden worden ist, so prüfte Vf. den Speichel zweier Kinder, welche nur die Mutterbrust erhalten, und fand keine salpetrige Säure darin, dagegen gab der Speichel eines Knaben, welcher eines Bronchialkatarrhs wegen in seiner Arznei Natrium nitricum bekam und davon 7 Stunden vor der Untersuchung zum letzten Male genommen hatte, eine intensive Reaction auf angesäuerten Jodkaliumstärkekleister. Ganz analog dem Speichel verhält sich der durch Pilocarpin gewonnene Schweiss. Auch hier findet sich häufig salpetrige Säure. In einem Falle, wo, wie Vf. sich wiederholt überzeugt hatte, der Speichel und Schweiss frei von salpetriger Säure war, trat dieselbe in beiden Fällen nach Eingabe von salpetersaurem Kalium auf. Alles dies beweist, dass die salpetrige Säure im Schweiss und im Speichel aus der eingeführten Salpetersäure, vermuthlich in den Drüsen selbst entsteht.

Ebenso wie hier konnte aber auch in anderen Theilen des Körpers eine Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure und weiter zu Ammoniak oder Stickstoff stattfinden. Dann musste bei Einführung einer gewissen Menge von Salpetersäure die Menge der ausgeschiedenen Salpetersäure um so viel geringer sein, als Salpetersäure im Organismus der Reduction unterlag. Versuche an Hunden und Kaninchen durch Fütterung mit salpetersäurefreier Nahrung unter Beigabe einer bestimmten Menge von Kaliumnitrat und Natriumnitrit ergaben stets eine Verminderung der ausgeschiedenen Menge. Hiernach steht es fest, dass von der eingeführten Salpetersäure und salpetrigen Säure ein verhältnissmässig grosser Theil nicht ausgeschieden, sondern im Körper oxydirt wird. Ein anderer Theil der Salpetersäure dagegen wird als Salpetersäure im Harn wiedergefunden, hat also im Organismus keine Oxydation erlitten. Bei jener Reduction kann sich nur Ammoniak oder vielleicht durch Vermittelung von salpetrigsaurem Ammoniak auch Stickstoff bilden. Diese letztere Möglichkeit ist insofern von Bedeutung, als sie auf den Weg führen würde, zu entscheiden, ob sich beim Stoffwechsel der stickstoffhaltigen Bestandtheile gasförmiger Stickstoff bildet und als solcher durch die Lungen entweicht. (Journ. phys. Chem. **5**. 233—43. 12. Mai. [1. April.] Berlin, phys. Inst.)

E. Külz, Ueber *Urochloralsäure*. Der Vf. hat die Untersuchung dieser von MUSCULUS und MERING (**75**. 504) zuerst aufgefundenen Säure von neuem unternommen. Um zu einer hinreichenden Menge reinen Materiales zu gelangen, sah er von menschlichen Chloralharnen völlig ab. Er verwandte Hunde von ca. 40 kg Körpergewicht, die täglich 20—25 g Chloralhydrat erhielten und vertrugen. Es ist so nach einem freilich umständlichen, später zu beschreibenden Verfahren gelungen, über 1 Pfd. Urochloralsäure, resp. urochloralsaures Natrium und Kalium darzustellen. Das Natriumsalz, das am schönsten krystallisirt, und von dem auch die spec. Drehung bestimmt wurde, hat die Formel $C_8H_{12}Cl_3NaO_7$; hierzu stimmen auch die Analysen von der Säure.

Eine wässerige Lösung des völlig reinen Salzes wirkt reducirend; die Reductionskraft wird noch bedeutend erhöht, wenn die Lösung längere Zeit mit Salz- oder Schwefelsäure gekocht wird. Wenn man eine 5 procent. Lösung von Urochloralsäure oder urochlorals. Natrium mit einer 5 procent. Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler kocht, so spaltet sich die Urochlorals. in einen chlorhaltigen Körper, der sich mit Aether ausschütteln *lässt und in* eine rechtsdrehende, stark reducirende Säure, die als ein Derivat des *Traubenzuckers* aufgefasst werden muss (JAFFÉ und SCHMIEDEBERG, Ztschr. phys. Chem.

2. 47 und **3.** 422.) Daneben entstehen schwarze, flockige Massen, die in Aether, Alkohol und Chloroform unlöslich sind. Das absolut reine Natriumsalz der Urochloralsäure besitzt keine schlaferzeugende Wirkung; dagegen können Verunreinigungen des Natriumsalzes mit Chlorkalium oder das reine Kaliumsalz eine solche bewirken. Die Ausscheidung der Urochloralsäure beginnt schon $1^1/_2$—2 Stunden nach der Einfuhr von Chloralhydrat und kann sich über 18 Stunden hinaus erstrecken. Nimmt man urochlorals. Natrium oder Kalium ein, so wird es zum grössten Theile mit dem Harn wieder ausgeschieden. Bei Hunden, die den Tag über 7—8 Mal tief chloroformirt wurden, trat im Harn keine Urochlorals. auf, ebenso wenig im Harn von Kaninchen, denen Chloroform in den Magen gespritzt wurde. Der Harn von Menschen, die in der Chloroformnarkose operirt werden, zeigt bisweilen deutliche Linksdrehung, die jedoch nicht durch Urochloralsäure, sondern vielmehr durch die zur Operation und zum Verbande verwandte Carbolsäure bedingt ist. Spritzt man einem Kaninchen 1 g Carbolsäure in wässeriger Lösung in den Magen, so dreht der einige Stunden später ausgedrückte Harn stark links (BAUMANN, Ztschr. phys. Chem. **3.** 159.) Ausser Phenol bewirken auch Brombenzol (BAUMANN a. a. O.) Dichlorbenzol, Xylol und Cumol linksdrehende Harne. Vf. behält sich die Untersuchung dieser Körper, mit deren Isolirung er beschäftigt ist, ausdrücklich vor. Nach Einverleibung von Trichloressigsäure enthält der Kaninchenharn rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker, aber keine Urochloralsäure. LIEBREICH's Theorie der Chloralwirkung wird durch diese Befunde endgültig widerlegt. Aus dem Harn von Hunden, die Butylchloralhydrat erhalten hatten, hat Vf. das besonders gut krystallisirende, linksdrehende Kaliumsalz einer Säure dargestellt, die er *Urobutylchloralsäure* nennt. Eine wässerige Lösung des Salzes reducirt nicht, wohl aber sehr stark nach dem Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure. Kocht man eine wässerige Lösung des urobutylchlors. Kalium in geeigneter Weise mit Salzsäure, so spaltet es sich in einen chlorhaltigen Körper, der sich mit Aether ausschütteln lässt, und in eine rechtsdrehende, stark reducirende Säure. Daneben scheiden sich ebenfalls schwarze, flockige Massen ab.

Somit scheint die Urochloralsäure ein Analogon zur *Uronitrotoluolsäure* JAFFÉ's (Ztschr. phys. Chem. **2.** 47), die Urobutylchloralsäure ein Analogon zur *Camphoglykuronsäure* SCHMIEDEBERG's (Ztschr. phys. Chem. **3.** 422) zu sein. (Med. Centralbl. **19.** 337 bis 339. Anf. Mai. Marburg.)

P. Radenhausen, Ueber die *Frauenmilch.* Vf. macht eine nachträgliche Mittheilung zu seiner vor kurzem publicirten Arbeit (S. 163), welche sich auf den historischen Inhalt derselben bezieht. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 272. 12. Mai. London.)

Arnold Cahn, Zur *physiologischen und pathologischen Chemie des Auges.* (Ztschr. phys. Chem. **5.** 213—32. 12. Mai. [14. März.] Worms.)

J. Béchamp und **Baltus,** Ueber den *Ursprung der Nehrozymase.* Ueber dieses lösliche Ferment, welches von A. BÉCHAMP (**65.** 476) im Harn aufgefunden wurde, haben die Vff. neuere Untersuchungen gemacht und schliessen daraus, dass es normal im Urin existirt und direct durch die Nieren abgeschieden wird; dass es ferner unmittelbar nach seinem Eintritte in die Harnblase in reichlicherer Menge im Harn vorhanden ist, als nachdem dieser sich längere Zeit verweilt hat. Bei rein vegetabilischer Ernährung ist seine Menge geringer. (C. r. **92.** 1009—1011. [25.*] April.)

M. Gruber, *Untersuchungen über die Ausscheidungswege des Stickstoffes aus dem thierischen Organismus.* Die Untersuchungen erstrecken sich 1. auf die Methoden der Stickstoffbestimmungen von DUMAS und WILL-VARRENTRAPP, 2. auf die Ausscheidungsmenge des Stickstoffes beim Fleischfresser und 3. auf die VOIT'sche Fleischmittelzahl u. die Harnstofftitrirung nach LIEBIG. (Med. Centralbl. **19.** 328—30. Ende April.)

J. Schiffer, Ueber das *Schicksal des Sarkosins im menschlichen Organismus.* Die von SCHULTZEN beobachtete Umwandlung des Sarkosins im Organismus in Sarkosinsulfaminsäure und Methylhydantoïnsäure hat durch die Arbeiten späterer Forscher bezüglich der ersteren keine Bestätigung gefunden, und das Auftreten der letzteren ist zum mindesten als zweifelhaft hingestellt worden. Bei dem leichten Uebergange der Uramidosäuren in ihre Anhydride und speciell der Methylhydantoïnsäure in Methylhydantoïn, konnte man indess vermuthen, dass die letztere Substanz nach Sarkosinfütterung im Harn erscheine. SALKOWSKI hat diese Frage mittels der BUNSEN'schen Harnstoffbestimmungsmethode zu entscheiden versucht, aber kein entscheidendes Resultat erhalten. Auf Veranlassung von BAUMANN hat nun der Vf. die Thatsache, dass das Methylhydantoïn das Kupfersulfat in alkalischer Lösung reducirt, zum Nachweise desselben im Harn benutzt. Zuerst wurde festgestellt, dass andere hierbei in Frage kommende Körper, wie Sarkosin, Methylhydantoïnsäure und Methylharnstoff nicht reducirend wirken, dass dagegen das Methylhydantoïn in der That, wenn auch langsam, aus der mit etwas Alkali versetzten FEHLING'schen Lösung Kupferoxydul abscheidet. Da indess der normale Harn selbst eine reducirende Substanz besitzt, so wurde diese bei jedem Versuche zuvor durch eine

im Originale genau beschriebene Behandlung beseitigt. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln ergab sich nun mit Bestimmtheit nach Sarkosingenuss bei Menschen das Auftreten von Methylhydantoïn im Harn, und über das Schicksal des Sarkosins lässt sich demnach auf Grund aller bisherigen Erfahrungen als festgestellt annehmen, dass die bei weitem grösste Menge unverändert ausgeschieden, ein geringer Theil aber, etwa $^1/_5$—$^1/_4$, in die entsprechende Uramidosäure, oder vielmehr deren Anhydrid umgewandelt, ein minimaler Theil endlich zu Methylharnstoff oxydirt wird. (Ztschr. phys. Chem. **5**. 257—66. 12. Mai. [24. April.] Berlin-Carlsbad.)

William M. Hamlet, Ueber die *Einwirkung verschiedener Substanzen auf das Leben der Bacterien.* Zu der Untersuchung verwandte Vf. Lösungen von Zucker, Fleischsaft, Heuinfusion, Urin, Bierwürze und Fleischextract. Eine jede Flasche war halb gefüllt. Der Inhalt wurde 10 Minuten lang im Sieden erhalten, um die organischen Keime zu tödten, und beim Abkühlen mit einem Pfropfen von Glaswolle oder Asbest verschlossen, um die eintretende Luft zu filtriren. Die Flaschen wurden dann mit einer kleinen Menge vorher cultivirter Heusolution versetzt und verschiedene Gase oder Salze etc. darauf einwirken gelassen. Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Sumpfgas, Stickstoff und Schwefelwasserstoff waren ohne nachweisbaren Affect auf die Bacterien. Chlor und Wasserstoffsuperoxyd erwiesen sich schädlich. Die Salze und Säuren wurden in 5procent. Lösung angewendet. Ohne Wirkung zeigte sich Kali, Natron, Kaliumdisulfit, Natriumhyposulfit, Chlorkalium, Kaliumpermanganat, Oxalsäure, Essigsäure, Glycerin, Laudanum und Alkohol; andere — Alaun, Eisensulfat, Eisenchlorid, Magnesiumchlorid, Aluminiumchlorid, Bleichpulver, Campher, Salicylsäure, Chloroform, Kreosot und Carbolsäure hemmten die Entwickelung der Bacterien in bestimmter Weise. Es wurde insbesondere die Wirkung des Chloroforms untersucht, namentlich im Hinblick auf die Angabe von Müntz, dass Bacterien in einer $2^1/_2$ procent. Chloroformlösung nicht leben können, welche Substanz demnach zur Unterscheidung physiologischer und chemischer Fermente wichtig ist. Es wurde festgestellt, dass ein Gehalt von $^1/_4$—3 p. c. Chloroform, Phenol und Kreosot die Bacterien nicht zerstört, obwohl ihre Activität bedeutend unterdrückt wird. Um des Vf's. eigene Worte zu gebrauchen, so können die Bacterien in Kreosot und Carbolsäure gepökelt werden, ohne ihre Lebensfähigkeit zu verlieren. (Chem. N. **43**. 175. 14. [7.] April. London, Chem. Soc.)

Frank Hatton, Ueber die *Einwirkung von Bacterien auf Gase.* (Journ. Chem. Soc. **39**. 247—58. Mai.)

Frank Hatton, Ueber die *Oxydation der organischen Substanz* im Wasser durch Filtration durch verschiedene Substanzen und über die *Reduction der Nitrate durch Eisenschwamm* etc. (Journ. Chem. Soc. **39**. 258—76. Mai.)

Rosenthal, Ueber *Bier und Branntwein und ihre Bedeutung für die Volksgesundheit.* (Ind.-Bl. **22**. 171—72. Anf. Juni.)

H. Suilliot, Ueber die *Anwendung nitroser Gase zur Desinfection.* Indem der Vf. die Versuche von Girard und Pabst (S. 214) wiederholte, hat er einen Apparat construirt, in welchem die Gase eine ungefähr einen Meter hohe, mit Coaks gefüllte Röhre passiren müssen, welche Schwefels. mit 3—4 p. c. Bleikammerkrystalle enthalten. Sobald feuchte Luft eindringt, entwickeln sich nitrose Dämpfe, welche die riechenden Gase vollständig zersetzen. Ein solcher Apparat wurde auf einer Düngergrube, aus welcher sich sehr übelriechende Gase entwickelten, gesetzt und functionirte 3 Monate lang zur grössten Befriedigung, ohne dass man von dem Reagens hätte nachzugiessen gebraucht. Anfangs hatte man die Coaks mit 4—5 l Säure begossen. Die Gase, welche die Röhre passirten, waren vollkommen geruchlos, namentlich auch frei von salpetriger Säure. (Bull. Par. **35**. 356. [5.*] April. Par. Soc. Chim.)

J. Uffelmann, Ueber die *öffentliche Gesundheitspflege im alten Rom.* (Ind.-Bl. **21**. 163—64. Ende Mai.)

C. Schneider, Ueber *Darstellung von reinem Bismuthum subnitricum.* Die Mittheilung von R. Schneider über das Verhalten des arsenhaltigen Wismuths gegen Salpetersäure (**80**. 20) hat den Vf. zur Darstellung grösserer Mengen arsenfreien Wismuths veranlasst. Er theilt die bei dieser Untersuchung gemachten Beobachtungen mit. (Arch. Pharm. [3.] **18**. 350—56. Mai.)

J. Forster, Ueber *Darstellung von Eisensaccharat.* (Arch. Pharm. [3.] **18**. 348 bis 350. Mai.)

Die Valenz des Phosphors,

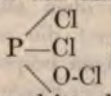
von

HEINRICH GOLDSCHMIDT.

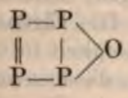
Der Zweck, den ich beim Niederschreiben dieser Abhandlung verfolge, ist, eine Zusammenstellung der wichtigsten Thatsachen zu geben, welche über die Frage der Werthigkeit des Phosphors Aufschluss geben können. Ich hoffe, durch dieselbe einen wenn auch geringen Beitrag zur Schlichtung des Streites, ob die Valenz der Elemente constant oder veränderlich sei, zu liefern, und bemerke gleich hier, dass ich sowohl durch Ueberlegung der von anderen erzielten Resultate, als auch durch meine eigenen Arbeiten zu der Ueberzeugung gelangt bin, dass der Phosphor in seinen Verbindungen sowohl drei- als auch fünfwerthig auftreten kann.

Ich werde im Folgenden eine Uebersicht der wichtigsten Phosphorverbindungen, wie sie nach der Theorie der constanten Valenz geschrieben werden, geben und daran die Kritik dieser Auffassung schliessen.

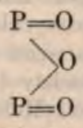
Dass der Phosphor in den Verbindungen PH_3, PCl_3, $P(C_2H_5)_3$ etc. dreiwerthig erscheint, ist unzweifelhaft, und man glaubte eben, auf diese Verbindungen gestützt, annehmen zu können, alle übrigen seien ebenfalls nach dem Typus des Phosphins gebaut. Das Phosphorpentachlorid, PCl_5, erklärte man als sogen. molekulare Verbindung eines Moleküles PCl_3 mit einem Molekül Cl_2. Man basirte die Ansicht, dass hier eine andere Art von Verbindungen vorliege, als die atomistischen, darauf, dass PCl_5 nicht unzersetzt flüchtig ist, vielmehr im Dampfzustande in PCl_3 und Chlor zerfällt. Es war dies derselbe Grund, aus dem man die Ammoniumtheorie verwarf und die Salze des Ammoniaks als molekulare Anlagerungen von NH_3 und einer Säure betrachtete, also Salmiak als NH_3,HCl, salpetersaures Ammoniak als NH_3,HNO_3 etc.

Dem Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, wird von den Anhängern der constanten Valenz die folgende Constitution zugeschrieben:  ; es sind also zwei Chloratome direct an das Phosphoratom gebunden, das dritte durch Vermittelung eines Sauerstoffatomes. Obgleich dieser Körper in naher Beziehung zum Phosphorpentachlorid steht, soll er doch eine ganz andere Constitution haben, denn er ist unzersetzt flüchtig, zeigt die normale Dampfdichte und kann daher nicht wie jener eine molekulare Verbindung sein.

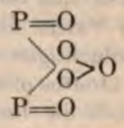
Den drei Oxyden des Phosphors, Phosphoroxyd P_4O, Phosphortrioxyd P_2O_3, und Phosphorpentoxyd P_2O_5 wird folgende Atomverkettung beigelegt:



Phosphoroxyd



Phosphortrioxyd



Phosphorpentoxyd.

Zum Phosphoroxyd bemerke ich noch, dass diese Verbindung auf eine höchst oberflächliche Arbeit SCHRÖTTERS hin lange Zeit als nichtexistirend betrachtet wurde, hauptsächlich wohl aus dem Grunde, weil sie nicht in die Reihe der höheren Phosphoroxyde passte. Erst durch die Arbeiten von B. REINITZER und mir (Monatshefte für Chemie 1880. 413; Ber. Chem. Ges. **13**. 845) ist dieser Körper als wirklich existirend bewiesen worden.

Die Säuren des Phosphors: unterphosphorige Säure, PO_2H_3, phosphorige Säure

… $P_2O_5H_4$ und Metaph…

… P … O … OH

… Metaphosphorsäure.

… wasserstoffen. PH_4Br u… … erklärt, d… … Tetraalkylphosphonium… … mit Jodalkylen, res…

… phosphoniumhydroxyd.

… durch Einschiebung eine… … ebenso die Dialky…

CH_3OPOH …

… Methylphosphinsäure.

… werden sich die Phosphorabkömm… … Thatsachen aufz… … in Widerspruch stehen, … und Phosphorpentachlorid … scheint, am meisten ge- … des Phosphors beizutragen, … die Zusammensetzung … einerseits dieser Körper unzer- … Verbindungen, welche O an Cl gebun- … abgesehen vom Chloroxyd … Beispiel an dem sogen. essigsauren … Erhitzen unter Explosion zerfällt … derjenigen, welche die Anhänger … Die Eigenschaft, sich un- … Dreiwerthigkeit in diesem Falle. … glaubte, die oben angeführte Atom- … Molekularvolums des Phosphoroxychlorides … des Phosphors aus den Molekular- … Durchschnitte zu 25,3, das Molekularvolum … Folgende Rechnung gab das Atomvolum des … Sauerstoffes:

… $POCl_3$	101,4
… Cl_3	68,4
… P	25,3
… O	7,7.

Nun hat H. Kopp gefunden, dass dem Sauerstoffe je nach seiner Bindungsweise ein verschiedenes Atomvolum zukommt. Ist nämlich das Sauerstoffatom mit jeder seiner Valenzen an ein anderes Atom gebunden, so ist sein Atomvolum 7,8, so z. B. im Wasser, den Alkoholen, Aethern etc. Ist es hingegen mit beiden Valenzen an dasselbe Atom gebunden, wie in den Aldehyden, Ketonen, Säurechloriden, so hat es das Atomvolum 12,2. Nach den Versuchen von Thorpe müsste dem Phosphoroxychlorid in der That die Formel Cl_2POCl zukommen, denn nach der Formel, wie sie die Theorie der veränderlichen Valenz verlangt, wäre der Sauer-

  ╱Cl
O=P—Cl stoff mit beiden Valenzen an das Phosphoratom gebunden, wogegen sein
  ╲Cl

Atomvolum spräche.

Gegen diese Schlussfolgerung lässt sich nun aber ein Einwand erheben. Während die einwerthigen Elemente stets nur einen einzigen Werth des Atomvolums haben, zeigen die meisten mehrwerthigen, ebenso wie der Sauerstoff, ein verschiedenes Atomvolum je nach ihrer Bindung. So hat Schwefel die Atomvolume 22,6 und 28,6, Stickstoff 2,3, 17, 8,6, je nachdem dieselben in Ammoniak-, Cyan- oder Nitroverbindungen bestimmt wurden. Nun hat Ramsay (Journ. of the chem. soc. 1880. 50; Ber. Chem. Ges. **13**. 2146) gefunden, dass der Phosphor in freiem Zustande, und zwar bei seiner Siedetemperatur, wie denn auch alle hier angeführten Molekular- und Atomvolume für die Siedetemperatur der betreffenden Körper gelten, ein anderes Atomvolum, als es Thorpe bestimmte, hat, nämlich 20,9. Setzt man diese Zahl in die obige Rechnung ein, so erhält man eine andere Zahl für das Atomvolum des Sauerstoffes im Phosphoroxychlorid:

Molekularvolum von $POCl_3$	101,4
—Atomvolum von Cl_3	68,4
—Atomvolum von P	20,9
Atomvolum von O	12,1.

Unter Annahme der Zahl Ramsay's erhält man also gerade das Atomvolum des Sauerstoffes, welches der Formel $POCl_3$ entspricht, und dadurch wird die ganze Argumentation Thorpe's hinfällig. Die Kenntniss des Molekularvolums von $POCl_3$ hat also bis jetzt noch kein Licht auf die Atomverkettung in diesem Körper zu werfen vermocht.

Von der Ansicht ausgehend, dass im Phosphoroxychlorid die drei Chloratome mit sehr verschiedener Affinität gebunden sein müssten, wenn dem Körper die Formel $Cl_2P—O—Cl$ zukäme, haben B. Reinitzer und Vf. dieses (s. oben citirte Abhandlung) verschiedene Metalle und Metalloïde auf $POCl_3$ wirken lassen, um zu sehen, ob wirklich das eine Chloratom sich leichter der Verbindung entziehen lasse, als die beiden anderen. Bei Durchführung der Versuche zeigte sich indessen ein solcher Unterschied nicht. Vielmehr entzogen die meisten Elemente dem Phosphoroxychlorid den Sauerstoff unter Bildung von Phosphortrichlorid. Die Processe, welche hierbei verlaufen, sind meist complicirter Natur, da die zuerst entstehenden Verbindungen theils mit überschüssigem $POCl_3$, theils mit einander in Reaction treten. Die Einwirkung der Elemente beginnt meistens erst bei hoher Temperatur, 200—250°, nur Zink reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Einwirkung folgender Elemente wurde studirt:

1. *Silber.* Hierbei bilden sich als Endproducte der Reaction folgende Verbindungen: PCl_3, P_2O_5, $P_2O_3Cl_4$, Ag_3PO_4, $Ag_4P_2O_7$, AgCl. Die Entstehung derselben erklärt sich durch folgende, zum Theil durch directe Versuche bestätigte Gleichungen:

1. $2Ag + POCl_3 = Ag_2O + PCl_3$
2. $3Ag_2O + POCl_3 = Ag_3PO_4 + 3AgCl$
3. $5Ag_2O + 2POCl_4 = Ag_4P_2O_7 + 6AgCl$
4. $Ag_3PO_4 + POCl_3 = P_2O_5 + 3AgCl$
5. $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4$.

2. *Kupfer.* Endproducte der Reaction: P_2O_5, $P_2O_3Cl_4$, Cu_2Cl_2, Cu_3P_2. Phosphortrichlorid findet sich nicht vor. Wie ein kürzlich von mir ausgeführter Versuch zeigt, reagirt dasselbe sehr leicht mit Kupfer unter Bildung von Cu_2Cl_2 und Cu_3P_2. Es scheint also, dass das zuerst entstehende PCl_3 sofort weiter auf das Kupfer reagirt.

3. *Quecksilber.* Dieses Metall wurde in grossem Ueberschusse mit $POCl_3$ durch 15 Stunden auf 290° erhitzt. Endproducte: PCl_3, $P_2O_3Cl_4$, wenig P_2O_5, Hg_2Cl_2 und ein rothes Quecksilberphosphid.

Bei niedrigerer Temperatur und mehr $POCl_3$ entstand statt Hg_2Cl_2 $HgCl_2$.

4. *Eisen.* Endproducte der Reaction bei 120°: PCl_3, P_2O_5, $FeCl_2$, $Fe_3(PO_4)_2$.

5. *Zinn:* PCl_3, und Stanniverbindungen.

6. *Arsen:* PCl_3, $AsCl_3$, P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$. Folgende Gleichungen erklären die Entstehung dieser Körper:

1. $As_4 + 6POCl_3 = As_4O_6 + 6PCl_3$
2. $As_4O_6 + 4POCl_3 = 2P_2O_5 + 4AsCl_3$
3. $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_5O_3Cl_4$.

7. *Phosphor:* PCl_3, P_4O, P_2O_5, $P_2O_3Cl_4$, P_4O entsteht nach folgender Gleichung: $P_4 + POCl_3 = P_4O + PCl_3$.

8. *Zink.* Bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei 100° wirkt Zink in anderer Weise auf $POCl_3$, als die bisher angeführten Elemente. Die Endproducte der Reaction sind: P_4O, $ZnCl_2$ und $Zn(PO_3)_2$. Die Entstehung dieser Körper erklärt sich wie folgt:

1. $9Zn + 4POCl_3 = 6ZnCl_2 + 3ZnO + P_4O$
2. $4ZnO + 2POCl_3 = Zn(PO_4)_2 + 3ZnCl_2$.

Wirkt Zink bei 250° auf Phosphoroxychlorid, so bildet sich ausser den angeführten Verbindungen noch Phosphortrichlorid, P_2O_5 und $P_3O_3Cl_4$.

9. *Magnesium.* Dieses Metall giebt schon beim Erhitzen auf 100° PCl_3, $MgCl_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ und P_4O.

10. *Aluminium.* Reactionsproducte PCl_3, Al_4Cl_6, $Al_2(PO_4)_2$, P_4O.

Diese Versuche lassen keine Unterschiede in der Festigkeit der Bindung der drei Chloratome erkennen. Die Elemente entziehen dem Phosphoroxychlorid entweder den Sauerstoff, und es bildet sich Phosphortrichlorid, oder aber es werden, wie bei der Einwirkung von Zink, alle drei Chloratome entzogen, und der übrig bleibende Rest PO bildet unter Sauerstoffabgabe Phosphoroxyd. Es sprechen also diese Versuche sehr zu Gunsten der Formel $Cl_3\overset{v}{P}O$.

Was die Ansicht anbelangt, das Phosphorpentachlorid sei eine Molekuladdition von PCl_3 und Cl_2, wie man es annehmen muss, wenn man an der constanten Dreiwerthigkeit des Phosphors festhält, so hat dieselbe durch die Entdeckung des Phosphorpentafluorides, PF_5 (THORPE, Lieb. Ann. **182.** 201) einen argen Stoss erlitten. Dieser Körper, den man durch Einwirkung von Arsentrifluorid auf Phosphorpentachlorid erhält, ist nämlich ein Gas und kann daher nicht eine Moleküladdition von PF_3 und F_2 sein, denn das Erkennungszeichen einer solchen soll in dem Unvermögen, sich unzersetzt zu verflüchtigen, enthalten sein. Man muss daher, wenn man Fluor, wie dies jetzt allgemein geschieht, als einwerthig auffasst, in dieser einen

Verbindung den Phosphor als fünfwerthig ansehen; und ist dies erst bei einer Verbindung der Fall, so ist kein Grund vorhanden, weshalb es nicht auch bei anderen, also auch beim Phosphorpentachlorid möglich sein sollte.

Die Einwirkung von Metallen und Metalloïden auf PCl_5, welche ich in der letzten Zeit studirt habe, verläuft so ähnlich derjenigen auf Phosphoroxychlorid, dass man, betrachtet man den Phosphor in dieser Verbindung als fünfwerthig, ihn auch im Pentachlorid von derselben Valenz annehmen muss. Die Elemente nehmen nämlich bei einer Temperatur von 200—250° aus dem PCl_5-Molekül zwei Chloratome, mit welchen sie Chloride bilden auf, u. Phosphortrichlorid bleibt übrig. Letzteres geht in einigen Fällen mit dem Metallchlorid Verbindungen ein, in anderen wirkt es auf das Metall unter Phosphidbildung. Ich zähle hier die von mir ausgeführten Versuche auf.

1. *Zink:* $Zn + PCl_5 = ZnCl_2 + PCl_3$.
2. *Aluminium:* $2Al + 3PCl_5 = Al_2Cl_6 + 3PCl_3$.
3. *Silber:* $2Ag + PCl_5 = 2AgCl + PCl_3$.
4. *Kupfer:* $2Cu + PCl_5 = Cu_2Cl_2 + PCl_3$.

PCl_3 wirkt auf überschüssiges Kupfer weiter ein nach folgender Gleichung:

$$9Cu + 2PCl_3 = 3Cu_2Cl_2 + Cu_3P_2.$$

Wendet man einen Ueberschuss von PCl_5 an und erhitzt längere Zeit, so erhält man neben Kupferchlorür auch Kupferchlorid.

5. *Eisen:* $Fe + PCl_5 = FeCl_2 + PCl_3$. Bei Ueberschuss von PCl_5 entsteht auch Fe_2Cl_6.

6. *Blei.* Sehr schwache Einwirkung nach der Gleichung:

$$Pb + PCl_5 = PbCl_2 + PCl_3.$$

7. *Quecksilber.* Der Process verläuft immer, ob nun viel oder wenig Metall vorhanden ist, wie folgt:

$$Hg + PCl_5 = HgCl_2 + PCl_3.$$

Die Bildung von Hg_2Cl_2 konnte niemals beobachtet werden.

8. *Zinn:* $Sn + 2PCl_5 = SnCl_4 + 2PCl_3$. $SnCl_2$ trat auch bei grossem Ueberschusse an Zinn nicht auf.

9. *Platin.* Die Einwirkung von Platinschwamm auf PCl_5 hat schon SCHÜTZENBERGER (Ann. Chim. Phys. [4.] **21.** 351) studirt. Ich habe constatirt, dass compacte Platinmassen bei 250° ebenso wirken. Der Process verläuft folgendermassen: $Pt + PCl_5 = PtCl_2 + PCl_3$.

$PtCl_2$ und PCl_3 treten zu einer Doppelverbindung zusammen.

10. *Arsen:* $As_4 + 6PCl_5 = 4AsCl_3 + 6PCl_3$.
11. *Schwefel:* $2S + PCl_5 = S_2Cl_2 + PCl_3$.

PCl_3 scheint weiter auf Schwefel einzuwirken unter Bildung eines Phosphides.

Die hier aufgezählten Reactionen verlaufen alle in einem Sinne und zeigen, dass zwei Chloratome im Phosphorpentachlorid ebenso leicht durch elektropositive Elemente dem Molekül entzogen werden können, wie der Sauerstoff dem Phosphoroxychlorid. Besonders auffallend ist die Aehnlichkeit der Reaction bei jenen Metallen, bei welchen man zweierlei Oxydationsstufen kennt. Eisen giebt in beiden Fällen Ferroverbindungen, Kupfer Cuproverbindungen, Zinn und Quecksilber geben bei einer Temperatur von 250° sowohl mit Pentachlorid, als auch mit Oxychlorid ihre höheren Chlorungsstufen.

Es zeigen also $POCl_3$ und PCl_5 ein analoges Verhalten gegen elektropositive Elemente, analoge Reactionen lassen aber auf analoge Constitution schliessen,

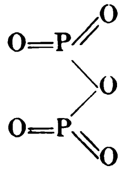
und diese kann man nur dann annehmen, wenn man den Phosphor als fünfwerthi ansieht.

Einen zwingenden Grund, die Formel PCl_3, Cl_2 als unrichtig anzusehen, glaube ich durch folgende Betrachtungen und Experimente gefunden zu haben: Gesetzt PCl_5 sei eine Moleküladdition von PCl_3 und Cl_2. Dann sind in dieser Verbindung zwei Chloratome gebunden, wie im freien Chlor, nämlich Cl—Cl, und es kann zwischen der Wirkung des Phosphorpentachlorides, so weit dabei diese zwei Chloratome ins Spiel kommen, und der des freien Chlors kein Unterschied sein. Gelingt es aber, einen Unterschied nachzuweisen in dem Sinne, dass Phosphorpentachlorid auf einen Körper chlorirend wirkt, wo freies Chlor wirkungslos bleibt, so ist damit bewiesen, dass die beiden Chloratome in PCl_5 durch eine geringere Affinität gebunden werden, als die Chloratome im Chlormolekül; und folglich kann im Phosphorpentachlorid kein Chlormolekül, Cl_2, enthalten sein.

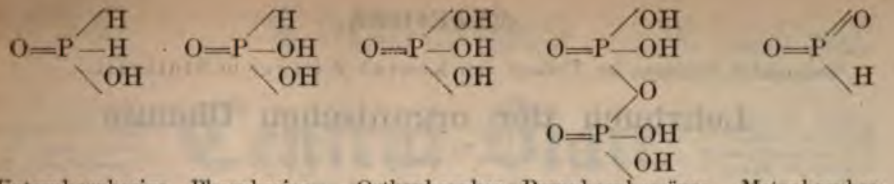
Es ist mir nun gelungen, einen derartigen Unterschied in der Wirkung von PCl_5 einerseits, Cl_2 andererseits nachzuweisen, und zwar in der Wirkung auf Platin. Wirkt PCl_5 auf Platin bei einer Temperatur von 250°C. im zugeschmolzenen Rohre ein, so entsteht schon nach kurzer Zeit, wie oben angeführt, die Verbindung $PtCl_2, PCl_3$. Freies Chlor zeigt hingegen bei dieser Temperatur keinerlei Einwirkung. Ein Chlorstrom wurde durch zwei Stunden über auf 250° erhitztes Platinblech geleitet, ohne dass dasselbe die mindeste Gewichtsveränderung erlitten hätte. Platinblech wurde mit Holzkohle, welche mit Chlor gesättigt war, im zugeschmolzenen Rohre ohne den mindesten Effect erhitzt. Unter denselben Bedingungen wirkte auch Chlorhydrat, $Cl_2 + 10H_2O$, nicht ein.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Affinität des Platins in der Form, in der ich es anwendete, zu Chlor bei einer Temperatur von 250° nicht genügend stark ist, um die Affinität der beiden Chloratome im freien Chlor zu überwinden. Ferner zeigt die Einwirkung von PCl_5 auf Platin, dass die Affinität zwischen Pt und Cl in diesem Falle stark genug ist, um zwei Chloratome aus dem Pentachlorid herauszunehmen. Diese können daher nicht als Chlormolekül, Cl_2, in der Verbindung enthalten sein, und es bleibt dann keine andere Weise zur Erklärung der Constitution übrig, als anzunehmen, dieselben seien wie die drei übrigen ebenfalls an das Phosphoratom gebunden, und es bestehe zwischen der Bindung ersterer und letzterer kein Unterschied der Qualität, sondern nur der Intensität. Damit aber ist ausgesprochen, dass der Phosphor im Phosphorpentachlorid fünfwerthig wirkt.

Wir haben also gesehen, dass man in mehreren Phosphorverbindungen den Phosphor fünfwerthig annehmen muss. Versucht man, diese höhere Valenz in anderen ebenfalls anzunehmen, so kommt man zu weit einfacheren Formeln, als die bei Festhaltung der Dreiwerthigkeit gewonnenen sind. Das Phosphorpentoxyd wird dann, wie folgt, geschrieben:



Die Säuren des Phosphors leiten sich von dem dreiwerthigen Radical—Phosphoryl, PO—ab, in dem die beiden Valenzen des Sauerstoffes an das Phosphoratom gebunden sind:



Unterphosphorige Säure — Phosphorige Säure — Orthophosphorsäure — Pyrophosphorsäure — Metaphosphorsäure.

Diese Auffassung der Phosphorsäuren steht in weit besserer Uebereinstimmung mit der Erfahrung, als die oben angegebene. Unterphosphorige Säure ist einbasisch, während sie nach der Formel mit dem dreiwerthigen P zweibasisch sein sollte, ebenso ist phosphorige Säure zweibasisch und nicht dreibasisch, wie es zu erwarten stünde, wenn ihr die Formel $P(OH)_3$ zukäme. Dreibasisch tritt sie nur in jenen Estern auf, welche durch Einwirkung von PCl_3 auf Alkohole erhalten werden, während aus der freien phosphorigen Säure Verbindungen, in denen alle drei Wasserstoffatome ersetzt wären, noch nicht erhalten wurden. Der Umstand, dass die drei Wasserstoffe der Orthophosphorsäure nicht gleich leicht durch Metalle ersetzbar sind, würde wohl für die Formel mit dreiwerthigem Phosphor sprechen, doch lässt sich derselbe auch durch die Beobachtung von MICHAELIS (Ber. Chem. Ges. **13.** 1174) erklären, dass die ursprünglichen drei Valenzen des Phosphors sich nicht gleich verhalten.

Die Salze des Phosphins, der Alkylphosphine und die Tetralkylphosphoniumverbindungen finden gleichfalls eine weit einfachere Erklärung, wenn man sie, entsprechend der Ammoniumtheorie, von einem einwerthigen Radical—Phosphonium, X_4P—ableitet. Bei den Phosphinoxyden fällt unter Annahme der Fünfwerthigkeit die Verkettung von Alkyl und Phosphor durch ein Sauerstoffatom weg, und man schreibt z. B. das Triäthylphosphinoxyd $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\overset{v}{P}O$, welche Formel durch Entstehung und Verhalten des Körpers bestätigt wird.

So hätten wir denn, die lange Reihe der Phosphorverbindungen durchgehend, keinen zwingenden Grund gefunden, die constante Dreiwerthigkeit festzuhalten, wohl aber eine Menge von Thatsachen, die den Chemiker mit Nothwendigkeit, wie ich glaube, dahin führen, die Valenz des Phosphors als veränderlich anzunehmen. Und wie beim Phosphor, so auch bei den meisten anderen Elementen wird man mehr und mehr zu der Anschauung getrieben, dass die Theorie der constanten Valenzen zu verlassen sei. (Jahresber. der Lese- u. Redehalle der Deutschen Stud. Prag, 1880—81; vom Vf. eingesandt.)

Kleine Mittheilungen.

Gewinnung von Blutlaugensalz, Ammoniak, Theer und Gas aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen, von TH. RICHTERS. (D. P. 13594 v. 18. Sept. 1880). Stickstoffhaltige Abfälle jeder Art werden mit Potaschelösung getränkt und dann in einer Darre getrocknet, in welche Kohlensäure geleitet werden kann. Enthalten die Stoffe viel Sand, so wird dieser vor dem Trocknen durch Waschen mit Potaschelösung entfernt. Die getrockneten Stoffe kommen dann in Retorten, in welchen man dieselben, ohne eine Schmelzung herbeizuführen, erhitzt. Ammoniak, Leuchtgas und Theer werden in bekannter Weise aufgefangen. Der Rückstand enthält Cyankalium, Kaliumcyanat, -sulfocyanat, -carbonat, Schwefelkalium, Kaliumhydrat und Kohle. Durch Auslaugen mit Wasser bei Gegenwart von Eisen oder Eisenoxydul wird das Cyankalium in Ferrocyankalium umgewandelt. Die von diesem Salze befreite eingedampfte Lauge, welche wesentlich Kaliumcarbonat und -hydroxyd enthält, wird wieder zum Imprägniren stickstoffhaltiger Stoffe benutzt. Beim Darren wird durch Kohlensäureeinwirkung das kaustische Kali in Carbonat verwandelt. (*Ber. Chem. Ges.* **14.** 1127—28. 9. Mai.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in **Leipzig**. — Druck von **Metzger & Wittig** in **Leipzig**.

№ 32. **Chemisches Central-Blatt.** 10. August 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Francis R. Japp und **G. Colborne Graham**, Ueber das *Dichinolylin.* Gleiche Volume Chinolin und Benzylchlorid wurden in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden lang auf 230° bis 250° erhitzt. Das krystallinische Product wurde mit starker Salzsäure gekocht, die Lösung von einer ungelösten harzigen Masse abfiltrirt, mit Aether zur Entfernung der Benzoësäure extrahirt und auf ein kleines Volum eingedampft. Durch Zusatz von kaustischem Natron wurde eine krystallinische Masse abgeschieden, welche noch mit unverändertem Chinolin gemischt und dunkel gefärbt war. Durch zwei Krystallisationen aus siedendem Alkohol erhielt man ein völlig farbloses Product in Form seideglänzender Blättchen, die bei 191° schmolzen und zu einem farblosen Producte sublimirten. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform und in siedendem Benzol, sie krystallisirt aus der letzteren Lösung beim Abkühlen; in heissem Alkohol ist sie leicht, in kaltem Alkohol nahezu unlöslich, wenig löslich in Aether. Die Analyse ergab die empirische Formel C_9H_6N, welche die Vff. verdoppeln: $C_{18}H_{12}N_2$, indem sie der neuen Base den Namen Dichinolylin geben. Für die Reaction vermögen die Vff. keine genügende Erklärung zu geben. Das Platindoppelchlorid besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}N_2, 2HClPtCl_4$. (Journ. Chem. Soc. **39**. 174—76. April.)

E. Grimaux, Ueber die *Umwandlung des Morphins in Codeïn und in homologe Basen.* Die Formel des Morphins, $C_{17}H_{19}NO_3$, und des Codeïns, $C_{18}H_{21}NO_3$, zeigen, dass diese beiden Basen von einander nur durch CH_2 verschieden sind, und dass das Codeïn aus dem Morphin durch Substitution von CH_3 für ein Atom Wasserstoff entstehen kann. Ein englischer Chemiker, How, versuchte im Jahre 1853 die Einwirkung von Methyljodid auf Morphin, erhielt aber ein Isomeres des Codeïnjodhydrates, welches keine Eigenschaften einer Alkaloïdverbindung besass, weder durch Ammoniak, noch durch Kali gefällt wurde und sich überhaupt wie ein quaternäres Ammoniumjodid verhielt. Neuerlich haben Matthiessen und Wright die Beziehung des Morphins und des Codeïns aufgeklärt. Indem sie Morphin mit Chlorwasserstoffsäure erhitzten, entzogen sie ihm die Elemente des Wassers und verwandelten es in Apomorphin. Das Codeïn gab bei gleicher Behandlung ebenfalls Apomorphin und überdies noch Methylchlorid. Sie nahmen deshalb in dem Morphin die Existenz einer Alkoholgruppe, OH, und in dem Codeïn die einer Gruppe OCH_3 an; allein durch nichts war noch die Möglichheit des Ueberganges von der einen Base zur anderen dargethan.

Ausgehend von Erwägungen über die verschiedenen Reactionen des Morphins, seine reducirenden Eigenschaften, seine Löslichkeit in Kali, Kalkwasser, Barytwasser und seine Färbung durch Eisensalze, kam der Vf. zu der Annahme, dass es wegen seines Verhaltens den Phenolen nahe stehe. Das Morphin könnte ein Körper von complexer Function sein, welcher wenigstens ein Phenolhydroxyl enthält, und das Codeïn andererseits der Methyläther des Morphins. Um diese Annahme zu prüfen [illegible] man das Morphin nur mit alkoholischem Kali oder Natron und mit Methyl[illegible] Unter Anwendung *von 1 Mol. Morphin, 1 Mol.* Natron, in Alkoh[illegible] [illegible]ethyljodid

beobachtete man beim Erhitzen eine lebhafte Reaction, welche nach einigen Augenblicken beendigt war. Die Erscheinung trat ganz in der vorhergesehenen Weise ein, allein sie wurde durch eine secundäre Reaction verwickelt. Anstatt freien Codeïns erhielt man das Jodmethylat des Codeïns, $CH_3J, C_{17}H_{18}NO_2(OCH_3)$, dessen Ausbeute 85 p. c. der theoretischen betrug. Während also eine Wechselzersetzung zwischen dem Methyljodid und dem Morphin eintritt, wird zugleich eine andere Menge Methyljodid direct auf dem Molekül fixirt. Der so erhaltene Körper ist absolut identisch mit dem Additionsproducte des Codeïns und Methyljodids, was sich durch eine genaue Vergleichung ergab. Er ist in der That leicht zu charakterisiren: fast unlöslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser, daraus entweder durch langsame Abkühlung in Form von harten, durchsichtigen, wasserfreien, ziemlich grossen Krystallen oder durch rasche Abkühlung in Form feiner, seideglänzender Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, sich abscheidend. Um das freie Codeïn zu erhalten, muss man deshalb eine halb so grosse Menge Methyljodid anwenden. Thatsächlich fand man durch Erschöpfen des Reactionsproductes mit Aether etwas Codeïn, allein nur sehr wenig: 20 g Morphin hatten nur 2 g Codeïnchlorhydrat gegeben. Infolge der grossen Neigung des Methyljodids, sich mit den Alkaloïden zu verbinden, tritt nur ein geringer Theil davon in Wechselzersetzung mit dem Morphin. Das Codeïn wurde in der gewöhnlichen Weise gereinigt und zeigte die bekannten Eigenschaften des aus Opium extrahirten Alkaloïdes; Schmelzp. 153°, löslich in Wasser, Alkohol und Aether, auch die Salze stimmten überein, sowie die Zusammensetzung. Endlich ergab sich die Identität noch durch eine genaue Messung der Krystallform, welche von Friedel ausgeführt wurde. Die Schwierigkeit, eine grössere Ausbeute von Codeïn zu erhalten, rührt, wie sich Vf. sagte, von der Raschheit her, mit welcher das Methyljodid sich mit dem Morphin und mit dem Codeïn verbindet. Indem er Aethyljodid anwendete, fand sich, dass dieses eine derartige Verbindung nur sehr langsam eingeht; es schien daher möglich, durch diese Reaction ein äthylirtes Morphin zu erhalten, und in der That gelang dies auch. Indem man Aethyljodid in derselben Weise auf Morphin einwirken liess, erhielt man eine neue Base, $C_{19}H_{23}NO_3$, homolog dem Codeïn, welche der Aethyläther des als Phenol betrachteten Morphins ist. Die Ausbeute betrug 40—45 p. c. von dem Gewichte des Morphins. Die neue Base krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in schönen, harten, glänzenden Blättern, ist weniger löslich in siedendem Wasser als das Codeïn (1 : 35 bis 40), sehr löslich in Aether und Alkohol, schmilzt bei 83° zu einer klaren Flüssigkeit, welche nicht krystallinisch ist, sondern zu einer farblosen, durchsichtigen Masse erstarrt; längere Zeit bei 100° erhalten, verändert sie sich unter Braunwerden; aus ihren Salzen wird sie durch Kali und alkalische Carbonate, nicht aber durch Ammoniak gefällt. Das Chlorhydrat bildet warzenförmige Gruppen.

Das Codeïn ist also ein Methyläther des Morphins und lässt sich daraus darstellen, ebenso wie höhere Homologe desselben. Die letzteren sind analog dem Codeïn. Vf. schlägt vor, ihnen den gemeinschaftlichen Namen *Codeïne* zu geben. Die Codeïne würden demnach die Aether des Morphins sein. Der Methyläther ist das *Codomethylin*, oder einfacher, das Codeïn, das andere oben beschriebene Homologe ist der Aethyläther oder das *Codoäthylin*. Vf. beabsichtigt, noch mehrere Körper aus dieser Reihe darzustellen, welche vielleicht für die Physiologie und Therapie ein Interesse darbieten dürften. Nach einigen vorläufigen Versuchen, welche Bochefontaine ausgeführt hat, ist das Codoäthylin in grösseren Dosen giftig. (C. r. **92.** 1140—43. [16.*] Mai.)

A. Cahours und **A. Étard**, Ueber ein *neues Derivat des Nicotins*, erhalten durch Einwirkung von Selen. Wenn man Nicotin mit Selen auf 240° erhitzt, so scheint im Anfange keine Wirkung zu erfolgen, obwohl eine gewisse Menge des Metalloïds sich in der Flüssigkeit löst und beim Abkühlen wieder in Form eines schwarzen Pulvers abscheidet, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kleinen glasartigen Kügelchen besteht, die ein rothes Licht durchlassen. Lässt man die Einwirkung andauern, indem man ein Gemenge von 100 g Nicotin und 20 g Selen in lebhaftem Sieden erhält, so bedeckt sich bald die weite Röhre, welche auf den Ballon aufgesetzt ist, mit weissen, blättrigen Krystallen, welche Selen und Ammoniak enthalten. Diese Krystalle können durch Sublimation verjagt werden; bei einer Temperatur, welche der Rothglühhitze nahe ist, zersetzt sich ihr Dampf unter Hinterlassung eines Beschlages von Selen, während das Ammoniak entweicht. Die Vff. haben diese Krystalle nicht vollständig untersucht wegen ihres höchst widerwärtigen Geruches und des Kopfwehes, welches durch längeres Einathmen des Selenwasserstoffes erzeugt wurde.

Sobald die Bildung der genannten Krystalle aufhört, oder sobald man annehmen darf, dass die Einwirkung des Selens ihr Ende erreicht hat, wurde der Process unterbrochen, das flüssige Product noch heiss von dem unangegriffenen Selen decantirt und destillirt. Zwischen 150 und 300° und darüber hinaus ging hierbei ein öliges Destillat über, und es blieb schliesslich in der Retorte nur eine theerartige Masse; die Destilla-

tionsproducte enthielten noch Selen. Um sie davon zu befreien, setzte man eine conc. Lösung von Natrium hinzu und destillirte sie darauf durch Wasserdampf, wobei man die Vorlage wechselte, sobald das wässerige Destillat nicht mehr durch einzelne ölige Tröpfchen getrübt, sondern vollkommen milchig geworden war. Man setzte die Destillation dann fort, so lange der Dampf noch Alkaloïde mit überführte. Das Destillat, nach Zusatz von Natron, wurde mit Aether erschöpft, die ätherischen Lösungen eingedampft und der Rückstand einer fractionirten Destillation unterworfen. Die Producte der ersten Destillation gingen fast ganz bei 205° über. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines *Hydrocollidins*, $C_{16}H_{13}N$. Dasselbe ist eine bernsteingelbe, klare Flüssigkeit, welche constant bei 205° siedet, leichter ist als Wasser, darin nicht löslich, von aromatischem, sehr durchdringendem Geruche und brennendem Geschmacke; löslich in Alkohol und Aether, sowie in verdünnten Säuren, woraus es durch Kali gefällt wird. Quecksilberchlorid bringt in den Lösungen dieser Base einen weissen Niederschlag hervor, welcher sich beim Erwärmen löst. Das Chloraurat, $C_{16}H_{13}N,HCl,AuCl_3$, bildet einen gelben, in warmem Wasser schmelzenden, bei 100° darin löslichen Niederschlag, welcher sich beim Abkühlen aus der Lösung wieder in blättrigen Krystallen abscheidet. Das Chloroplatinat, $(C_{16}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$, ist ein krystallinischer, orangegelber, in warmem Wasser löslicher Niederschlag und setzt sich aus der Lösung in gelben, glänzenden Blättchen ab. Durch Jod wird das Hydrocollidin aus seinen Lösungen mit rothbrauner Farbe gefällt; Kupfersulfat, Kaliumferrocyanür und Kaliumferrocyanid bewirken keine Trübung der Lösung, auch Kaliumdichromat ist ohne Einwirkung.

Das aus den milchigen Wässern extrahirte Alkaloïd erwies sich identisch mit dem *Isodipyridin*, dessen die Vff. in ihren früheren Mittheilungen gedacht haben.

Bei der Einwirkung von Selen auf Nicotin bilden sich also zwei Hauptproducte, das Hydrocollidin und das Isodipyridin, daneben harzige, nicht genau untersuchte Substanzen, während sich Ammoniak in Verbindung mit Selenwasserstoff entwickelt. Dieses letztere Factum, welches jedenfalls neu ist, verdient Beachtung: das Selen kann den Stickstoff einer organischen Substanz entziehen. Es lassen sich hierfür verschiedene Erklärungen geben, von denen folgende die wahrscheinlichste ist. Indem das Selen auf das Nicotin wie Schwefel einwirkt, strebt es, ihm Wasserstoff durch Substitution unter Bildung von Selenwasserstoff zu entziehen; es bildet sich hierdurch Isodipyridin:

$$C_{20}H_{14}N_2 + Se_4 = 2Se_2H_2 + C_{20}H_{10}N_2.$$

Der Selenwasserstoff verbindet sich mit dem nicht angegriffenen Nicotin, um mit einem Stickstoffe dieses zweisäurigen Moleküls ein Selenhydrat zu bilden, welches ein Atom Stickstoff entführt. Zu gleicher Zeit wird der Selenwasserstoff zu einer Wasserstoffquelle für weitere Transformationen, das Selenhydrat des Nicotins, welches die Vff. behufs Prüfung dieser Ansicht dargestellt haben, wurde der trocknen Destillation unterworfen: hierbei zersetzte sich der Selenwasserstoff unter Abscheidung von freiem Selen, und deshalb lässt sich hieraus gar keine Schlussfolgerung ziehen.

In früheren Mittheilungen haben die Vff. berichtet, dass beim Durchleiten von Nicotindämpfen durch eine rothglühende Röhre in der Vorlage eine grosse Menge unveränderten Nicotins gefunden wurde, während ein anderer Theil sich in Pyridinalkaloïde zersetzt hatte, unter denen das Collidin vorherrschte. Dieser Versuch wurde wiederholt, indem man die Hitze zu Kirschrothgluth steigerte, und gab eine reichliche Ausbeute von Collidin, zugleich aber auch theerige Producte. Unter diesen Bedingungen erhält man fast keine niederen Homologen des Collidins. Das hierbei entstandene Collidin siedet bei 170° und zeigt eine solche Neigung zur Polymerisation, dass bei jeder neuen Destillation ein erheblicher Verlust eintritt, indem im Destillationsapparate ein weiches, wenig gefärbtes Harz zurückbleibt. Von den mehr als 20 isomeren Collidinen, welche nach der Theorie angenommen werden können, sind bis jetzt nur 3 mit Sicherheit bekannt. Das erste von Anderson (Siedep. 179°), das zweite von Ador und Baeyer, wahrscheinlich identisch mit dem von Würtz (175—177°), das dritte von Oechsner (195—196°). Letzteres findet man unter den Producten der trocknen Destillation eines Gemenges von Cinchonin und Natron. Die Constitution des bei 175—177° siedenden Collidins ist durch Wischnegradsky bestimmt worden, wonach es ein *Trimethylpyridin* ist, weil es bei der Oxydation eine Methyldicarbonpyridinsäure, $C_{10}H_2N(C_2H_3)(C_2O_4H)_2$, liefert.

Der Siedepunkt des von den Vffn. dargestellten Alkaloïdes stimmt mit keinem der vorigen überein, und deshalb wurde seine Constitution durch Oxydation zu bestimmen versucht. 16 g Collidin wurden in 4 l Wasser mit einer Lösung von Kaliumpermanganat behandelt, so lange sich letztere noch entfärbte. Das Gefäss wurde im Wasserbade auf 50—60° erhitzt. Sobald keine Entfärbung mehr eintrat, fügte man etwas schweflige Säure hinzu, um das Permanganat zu zerstören, und filtrirte. Das klare Filtrat, im Wasserbade eingedampft, hinterliess einen Rückstand, welcher mit Alkohol aufgenommen wurde und

lösliche Kalisalze enthielt. Man verjagte den Alkohol und behandelte die wässerige Lö dieser Salze mit einer überschüssigen, kalt gesättigten Lösung von essigsaurem Ku wodurch sofort ein blaugrüner Niederschlag entstand, der selbst in heissem Wasse löslich war und deshalb gut ausgewaschen werden konnte. Er wurde mit Schwefelwa stoff zersetzt, das Schwefelkupfer abfiltrirt und das klare Filtrat im Wasserbade co trirt, wodurch man feine, weisse, matt glänzende Krystallnadeln erhielt, deren Zusam setzung mit der einen Monocarbopyridinsäure übereinstimmte. Die drei möglichen M carbopyridinsäuren sind bekannt, und deshalb war es leicht, festzustellen, dass die Säure mit der Nicotinsäure von LAIBLIN übereinstimmt. Sie schmilzt bei 232– giebt mit einer Silberlösung einen weissen, in siedendem Wasser wenig löslichen Ni schlag, welcher gut krystallisirt. Essigsaures Blei wird dadurch nicht gefällt, wenig nicht, so lange kein Ammoniak zugesetzt ist. Essigsaures Kupfer giebt einen gr unlöslichen Niederschlag. Platinchlorid bildet nur beim Abdampfen eine Verbindung. Säure röthet Lackmus und besitzt einen sehr sauren Geschmack, ist löslich in war wenig löslich in kaltem Wasser.

Diese Versuche zeigen, dass das Collidin, welches durch die Zersetzung des Ni erhalten wird, ein Propylpyridin ist, welches der Nicotinsäure entspricht. Die T lässt 6 Collidine dieser Art annehmen, 3 Normal- und 3 Isopropylpyridine. (C. r 1079—84. [9.*] Mai.)

Lextrait, Ueber eine *Verbindung von Jodoform und Strychnin.* Wenn man concentrirte und heisse alkoholische Lösung von Jodoform mit Strychnin sättigt, so sich die Flüssigkeit beim Abkühlen und scheidet allmälig lange, prismatische Nadel Diese Krystalle sind eine Verbindung von Jodoform und Strychnin. Der bequemste zu ihrer Darstellung besteht darin, dass man 5 g krystallisirtes Jodoform und 12 g Stry in ungefähr 500 ccm Alkohol von 85 p. c. löst, indem man bis nahe zum Siedep des Alkohols erwärmt. Hiernach lässt man in einem geschlossenen Gefässe erkalten kann nach 24 Stunden die Krystalle sammeln, mit etwas Alkohol auswaschen, schlie zwischen Filtrirpapier pressen und bei Abschluss von Luft und Licht trocknen. Formel entspricht einer Verbindung von 1 Aeq. Strychnin mit 3 Aeq. Jodoform:

$$(C_{42}H_{22}N_2O_4)3C_2HJ_3.$$

Im Lichte zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Jodoform. Von W wird sie weder in der Kälte, noch in der Wärme gelöst, Alkohol von 98 p. c. löst 3 per Liter, in der Wärme mehr; durch Aether und Chloroform wird ebenfalls leicht sung bewirkt, doch scheiden diese Lösungen bald freies Jod ab. In der Wärme f die Zersetzung schon bei 90° statt. Die Masse wird mehr und mehr gelb und bei schwarz; hier findet zugleich eine raschere Temperatursteigerung statt. Durch siede Wasser wird die Verbindung zerstört, Jodoform destillirt über, und es bleibt ein Rücks von Strychnin. Durch Alkohol wird sie theilweise dissociirt, so dass es nicht mö ist, sie durch wiederholte Krystallisation zu reinigen, ohne einen grösseren Theil d zu verlieren. Verdünnte Säuren scheiden Jodoform ab und geben Strychninsalze.

Mit *Chinin* scheint sich eine analoge Verbindung zu bilden. (C. r. **92**. 1058- [2. Mai.])

O. Hesse, Ueber neue *Platinsalze.* Platinsalze, welche weniger Platinchlorid, al normale Chloroplatinat enthalten, wurden schon früher vom Vf. von dem Cinchon und dem Cinchonin erhalten. Die Darstellung solcher Salze gelingt leicht, wenn die schwach erwärmte wässerige Lösung des neutralen Chlorhydrates mit Natriumpl chlorid vermischt. Vf. erhielt

das Chininsalz, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, PtCl_6H_2 + 3H_2O$,
das Conchininsalz, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2, PtCl_6H_2 + 3H_2O$,
das Cinchonidinsalz, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2, PtCl_6H_2 + 2H_2O$,
das Homocinchonidinsalz, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2, PtCl_6H_2 + 2H_2O$

und das

Cinchoninsalz, $(C_{19}H_{22}N_2O)_2, PtCl_6H_2$.

(LIEB. Ann. **207**. 309–10. 7. Mai.)

O. Hesse, Studien über das *Chinamin.* Darstellung und Zusammensetz $C_{19}H_{24}N_2O_2$, Salze; Apochinamin, $C_{19}H_{22}N_2O$ und dessen Salze; Chinamidin, ein Ison des Chinamins, dessen Salze; Protochinamicin, $C_{17}H_{20}N_2O_2$, dessen Platinsalz. Chemi Eigenschaften und optisches Drehungsvermögen dieser Substanzen. — Was die Beziehu des Apochinamins zum Chinamin betrifft, so machen es des Vf's. Versuche wahrsc lich, dass dasselbe nicht direct aus dem Chinamin entsteht, sondern aus einem Um rungsproducte desselben, aus dem Chinamicin. Indess hat es in keiner Weise geli wollen, bei der Einwirkung der Salzsäure auf Chinamin dieses vermuthete Zwische

duct zu beobachten. Deshalb muss man annehmen, dass, wenn Chinamicin bei dieser Reaction gebildet werde, dasselbe sofort in Wasser und Apochinamin zerfalle. Weiter haben die Versuche gelehrt, dass das Chinamin gar nicht mit den gewöhnlicheren China-alkaloïden, wie Chinin oder Cinchonin und deren Isomere, verwandt ist, und es daher mit denselben nur das Vorkommen in gewissen Chinarinden gemeinschaftlich hat. (LIEB. Ann. **207.** 288—308. 7. Mai. [5. Febr.])

Johann Hertel, Versuche über die *Darstellung und Constitution des Colchicins* und über die *Beziehungen desselben zum Colchiceïn* und einigen anderen Zersetzungsproducten. Ueber die Beziehungen der verschiedenen Zersetzungsproducte zum Colchicin lassen sich nach den Resultaten dieser bereits auf S. 365 citirten Arbeit folgende Schlüsse ziehen.

Das Colchicin wird durch Erhitzen mit Mineralsäuren unter Abgabe von einem Molekül Wasser in *Colchiceïn* verwandelt:

$$\underset{\text{Colchicin}}{C_{17}H_{23}NO_6} = \underset{\text{Colchiceïn,}}{C_{17}H_{21}NO_5} + H_2O$$

welches beim Ausscheiden 2 Mol. Krystallwasser bindet. Durch Erwärmen mit Wasser kann das Colchiceïn unter Aufnahme von einem Molekül Wasser wieder in Colchicin zurückverwandelt werden.

Drei Moleküle Colchicin verlieren an der Luft 1 Mol. Ammoniak und 5 Mol. Wasser, dann das *Colchicoresin* bildend:

$$\underset{\text{Colchicin}}{3(C_{17}H_{23}NO_6)} = \underset{\text{Colchicoresin.}}{C_{51}H_{60}N_2O_{15}} + NH_3 + 3H_2O$$

Durch weiteren Ammoniak-Austritt, indem 2 Mol. Colchicin 1 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Wasser verlieren, entsteht das *Beta-Colchicoresin:*

$$2(C_{17}H_{23}NO_6) = C_{34}H_{39}NO_{10} + NH_3 + 2H_2O.$$

Am wahrscheinlichsten wird aber das Beta-Colchicoresin nach folgender Gleichung gebildet:

$$2(C_{51}H_{60}N_2O_{15}) = 3(C_{34}H_{39}NO_{10}) + NH_3.$$

Was den Rückstand der Mutterlauge anlangt, so kann diese Substanz in keinen directen Zusammenhang mit dem Colchicin gebracht werden. Es ist nicht unwahrscheinlich anzunehmen, dass diese Substanz aus Theilen von Colchiceïn und Beta-Colchicoresin, welche in der Mutterlauge gelöst geblieben waren, beim Eindampfen mit der Salzsäure durch weitere Zersetzung entstanden ist.

Am Schlusse seiner Arbeit weist Vf. auf die säureartigen Eigenschaften des Colchiceïns hin. Weiterem Forschen bleibt es somit vorbehalten, dieses in seinen Verbindungen mit Basen genauer zu studiren und zu untersuchen.

In einer Nachschrift bemerkt er Folgendes:

Die in letzterer Zeit von DANNENBERG (Pharm. Ztschr. Oct. 1880), MOLZ (Deutsch. Amer. Ztg. 1880) und MORRIS (Amer. Journ. of Pharm. 1881. 6) angeregte Frage über pharmaceutische Colchicum-Präparate lässt sich aus den Resultaten vorliegender Arbeit leicht beantworten. MOLZ hat ganz Recht, wenn er behauptet, dass über ein Jahr alte Samen zur Bereitung des Vinum Colchici nicht mehr taugen, dass sie aber ganz unwirksam durch längeres Aufbewahren werden, dem muss Vf. durchaus widersprechen und dem entsprechend DANNENBERG, welcher behauptet, auch aus mehrjährigen Samen wirksame Präparate erhalten zu haben, vollkommen Recht geben.

MORRIS extrahirte die Samen in der Kälte mit Alkohol von 0,941 spec. Gew. so lange, bis der Auszug keine Alkaloïd-Reactionen mehr gab. Darauf digerirte er dieselben Samen nochmals bei einer Wärme von 80°C. und erhielt wiederum Alkaloïd-Reactionen. Aus diesem Grunde schlägt er das Erwärmen vor. Wie des Vf's. Versuche gezeigt haben, hat das Colchicin, besonders bei unzweckmässiger Aufbewahrung, grosse Neigung, in Alpha- und schliesslich in Beta-Colchicoresin überzugehen. Die Thierversuche haben aber auch gezeigt, dass das Alpha-, sowie das Beta-Colchicoresin dem Colchicin an Wirksamkeit durchaus nicht nachstehen. Da nun aber die letzteren in Wasser und in verdünntem Alkohol in der Kälte unlöslich sind, so wäre wohl das beste und einfachste pharmaceutische Colchicum-Präparat eine Tinctur, welche durch Digestion der Samen mit einem Weingeiste von mindestens 90 p. c. darzustellen ist. Das Vinum-Acetum- und Oxymel-Colchici sind aber Präparate, welche ganz aus dem Gebrauche geschafft werden müssten. Mehr empfehlenswerth als eine auch mit starkem Weingeiste bereitete Tinctur ist zu therapeutischen Zwecken eine Lösung von reinem Colchicin in Alkohol.

Endlich macht Vf. noch darauf aufmerksam, dass es bei einer gerichtlich-chemischen

Untersuchung zweckmässig ist, das Untersuchungsobject, nachdem es nach der gewöhnlichen Methode behandelt worden ist, nochmals mit möglichst starkem Alkohol zu extrahiren. Es würde dann das Gift, selbst wenn es auch schon vollständig in Beta-Colchicoresin übergegangen ist, durch die betreffenden Reactionen mit Leichtigkeit nachzuweisen sein. (Pharm. Ztschr. Russl. **20.** 245—55 und vier Fortsetzungen bis S. 321. April und Mai. Dorpat.)

E. Jahns, Ueber *Strychninhydrat.* Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Strychnos-Alkaloïde hatte Schützenberger (**58.** 677 und 684) aus seinen Beobachtungen den Schluss gezogen, dass die als Strychnin bezeichnete Base ein Gemenge von 3 Alkaloïden sei, von einander verschieden durch den Kohlenstoffgehalt, die Löslichkeit in Wasser und die Krystallform. Beim Fällen einer verdünnten Lösung von salzsaurem Strychnin mit Ammoniak sollten sich in der ersten halben Minute lange, feine Nadeln einer Base mit 21 At. Kohlenstoff absetzen, darauf nach $^1/_4$ Stunde Oktaëder einer Base mit 20 At. Kohlenstoff. Zahlreiche Untersuchungen über Strychnin und dessen Salze haben das Irrthümliche der Schützenberger'schen Ansicht dargethan, ohne dass jedoch bis jetzt eine Erklärung für das gleichzeitige Auftreten nadelförmiger und oktaëdrischer Strychninkrystalle bei dem eben angeführten Versuche geliefert wäre.

Wenn die kalte, verdünnte Auflösung eines Strychninsalzes (1 : 200) mit Ammoniak versetzt wird, so beginnt nach wenigen Secunden die Ausscheidung langer, zarter, vierseitiger Prismen, die an den Enden durch je eine gerade Fläche rechtwinklig abgeschnitten erscheinen. Werden die Krystalle abfiltrirt und durch Pressen von dem grössten Theile der Flüssigkeit befreit, so findet eine Umlagerung statt, aus den Säulen bilden sich rhombische Oktaëder, vereinzelt auch kurze rhombische Prismen, so dass sich nach kurzer Zeit keine Spur mehr von den ursprünglichen Krystallen vorfindet. Diese Umwandlung geht um so schneller vor sich, je dichter die noch feuchten Krystalle zusammengedrückt liegen, sie schreitet, einmal begonnen, so rasch vorwärts, dass sich der Vorgang recht gut unter dem Mikroskope verfolgen lässt. Man beobachtet dabei, dass die Oktaëder zuerst an denjenigen Stellen entstehen, an welchen die Krystalle etwas gehäuft liegen, isolirte Prismen halten sich länger unverändert, unterliegen aber zuletzt ebenfalls dieser Umänderung. Die sich beim Trocknen nicht verändernden oktaëdrischen Krystalle sind wasserfrei.

Beim Fällen der siedend heissen, ebenso verdünnten Auflösung eines Strychninsalzes mit Ammoniak werden dagegen jene unbeständigen Krystalle nicht erhalten, sondern das Strychnin scheidet sich in unveränderlichen vierseitigen Prismen aus, die den aus kalter Lösung erhaltenen zwar ähnlich sehen, sich aber dadurch von denselben unterscheiden, dass sie an den Enden durch je zwei (seltener vier) schiefe Flächen zugespitzt erscheinen, ausserdem auch derber und kürzer sind. Nach dem Trocknen, bei dem sie keine Veränderung erleiden, erweisen sie sich als wasserfrei. In Krystalle derselben Form und Beschaffenheit werden auch die kalt gefällten Prismen sofort umgewandelt, wenn die Flüssigkeit, in der sie entstanden sind, mit ihnen zum Sieden erhitzt wird.

Aus diesen Versuchen muss geschlossen werden, dass das Strychnin, wenn es in der Kälte aus seinen Salzlösungen gefällt wird, sich anfangs als ein Hydrat ausscheidet, das aber alsbald unter Abgabe des Wassers in Krystalle des wasserfreien Alkaloïdes übergeht; höhere Temperatur beschleunigt diesen Vorgang. Leider hat es wegen der Unbeständigkeit des Hydrates auf keine Weise gelingen wollen, den directen Nachweis für den Wassergehalt desselben zu erbringen und eine Bestimmung des letzteren auszuführen, allein die beobachteten Erscheinungen lassen kaum eine andere Deutung zu. Dimorphismus des wasserfreien Strychnins anzunehmen, dürfte jedenfalls weniger berechtigt sein.

Es erklärt sich hiernach die von Schützenberger mitgetheilte Beobachtung leicht. Die sich zuerst ausscheidenden langen, dünnen Prismen von Strychninhydrat wurden von ihm beseitigt, bevor die Fällung vollendet war, so dass die Flüssigkeit noch weiter Strychninhydrat absetzte, das nun aber beim Stehen sehr bald in wasserfreie oktaëdrische Krystalle überging. Beide Krystallformen gehören aber derselben Base an. Es kann angesichts der unter den Augen des Beobachters sich vollziehenden Umwandlung der einen Form in die andere fast überflüssig erscheinen, die weitere Angabe von Schützenberger betreffs des verschiedenen Kohlenstoffgehaltes zu widerlegen und den Nachweis zu liefern, dass die oktaëdrischen Krystalle eben nichts anderes als wasserfreies Strychnin sind, in der Zusammensetzung nicht verschieden von der gewöhnlichen prismatischen Form desselben. Eine Vergleichung der Platin- und Gold-Doppelchloride hat denn auch, wie vorauszusehen war, nicht den geringsten Unterschied hervortreten lassen. (Arch. Pharm. [3.] **18.** 185—87. Ende März. [Dec.] Göttingen.)

H. Ritthausen, *Krystallinische Eiweisskörper aus verschiedenen Oelsamen:* Aus Hanfkuchen, Pressrückständen, von Ricinussamen und aus Pressrückständen von Sesamsamen. *In allen drei Fällen* wurden Krystalle erhalten. Dagegen waren die Versuche mit *Erdnusskuchen* (Arachis hypogäa), Sonnenblumensamen und deren Pressrückständen, Baum-

ollsamenkuchen, Haselnüssen und Früchten von Aleurites triloba (Candlnuts) und deren ressrückständen ohne Erfolg. (Journ. prakt. Chem. **22.** 481—86. 30. April.)

A. Danilewsky, Ueber die *chemische Constitution der Eiweisskörper.* Im Eiereiweiss t ein Albumin, das durch viel Alkohol oder Wasser gefällt wird und sich durch grossen chwefelgehalt (2 p. c.) auszeichnet. Es ist unlöslich in verdünnter Salzsäure, Kalkwasser nd Natronphosphat etc. Digerirt man es in der Wärme mit Aetznatronlauge von 0,5 is 2 p. c., so giebt es Schwefel ab, der sich mit dem Alkali verbindet. Dieses Albumin nthält Calcium und Phosphorsäure, die man ihm durch verdünnte Säuren nicht mehr ntziehen kann. Es reagirt nicht auf Lackmus und sättigt weder Säuren noch Alkalien.

Behandelt man dieses Albumin (*α*) 20 bis 40 Stunden bei 15°C. mit Aetzlauge von ,2—0,25 p. c., so verwandelt es sich allmälig in ein anderes Albumin (*β*), das weniger chwefel, Calcium und Phosphorsäure enthält, in Alkalien und verdünnten Säuren leicht öslich, in Kalkwasser weniger löslich ist und sauer reagirt. Diese Substanz bildet sich hne weitere secundäre Producte und diente zum Ausgangspunkte für alle weiteren ersuche.

Durch Säuren allein oder in Verbindung mit Pepsin, sowie durch Alkalien allein oder Verbindung mit Pankreatin wird dies Albumin *β* in verschiedenster Weise angegriffen, nach dem Reagens, welches auf das Molekül desselben einwirkt. Das Schlussproduct t immer Pepton; es entsteht aber eine ganze Serie von Zwischenproducten:

I. Bei Einwirkung von Alkalien oder Pankreatin.

Al-bu-mi-ne	Albumin *β*	Unlöslich in Wasser und warmem Alkohol, von schwach saurer Reaction, sättigt etwas Alkali bei 15°C., aber keine Säure, giebt Schwefel an 1 bis 3 p. c. Natronlauge ab, enthält Calcium und Phosphorsäure im Molekül.
Protalbstoffe	Protalbin Protalbinin Protalborange Protalbroseïn	Löslicher in Wasser, löslich in warmem Alkohol und daraus beim Erkalten herausfallend. Sie enthalten weder Calcium noch Phosphorsäure, zersetzen die Carbonate in der Wärme und neutralisiren viel Alkali. Nur die beiden ersten Glieder der Reihe geben an Natron ihren Schwefel als Schwefelnatrium ab. Sie drehen links, doch nimmt ihre Drehung allmälig ab. Mit Alkohol, zur Trockne eingedampft, hinterlassen sie gefärbte Rückstände: Grau: Protalbin. Hellgelb: Protalbinin. Orange: Protalborange. Rosa: Protalbroseïn.
Peptone	Protalbogen Pseudopepton Pepton Souspepton	Ihre alkoholischen und wässerigen Lösungen haben saure Reaction; ihre Löslichkeit nimmt zu; sie zersetzen Carbonate und enthalten Schwefel, der mit 2 p. c. Natronlauge kein Sulfür mehr bildet; sie verbinden sich direct mit Alkali, die drei letzten hingegen verbinden sich in der Kälte mit Säuren, sie enthalten weder Calcium, noch Phosphorsäure. Das erste Glied wird durch conc. Salpetersäure gefällt; das erste und zweite Glied geben Niederschläge mit Ferrocyankalium und Essigsäure; die drei ersten mit Quecksilberchlorid.

II. Bei Einwirkung von Säuren oder Pepsin.

Albumingrup.	Albumin *β* siehe oben.	
	Syntonid	Unlöslich in Wasser und warmem Alkohol, leicht löslich in Alkalien und verdünnten Säuren; liefert mit 2 p. c. Aetzlauge viel Sulfür; färbt Lackmus nicht; enthält Calcium und Phosphorsäure im Molekül; sättigt bei 15° Säure, aber kein Alkali.
...talbstoffe	Syntoprotalb *α* " *β* " *γ*	Unlöslich in Wasser, löslich in hydratirtem Zustande, löslich in warmem Alkohol und daraus beim Erkalten herausfallend. Ihr Schwefel hat denselben Charakter wie der des Syntonids. Die verschiedenen Glieder coaguliren in der Kälte mit Säuren, verhalten sich aber gegen Salpetersäure verschieden.

Peptone	Syntogen Pseudopepton Pepton Souspepton	Löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Das erste Glied reagirt neutral; die anderen sind Säuren und zersetzen Carbonate. Ihr Schwefel verhält sich wie der des Syntonids. Das erste enthält Calcium und Phosphorsäure und verbindet sich nicht direct mit Alkalien, während die anderen drei es thun. Alle vier sättigen Säure.

Die Sättigung der Säuren und Alkalien durch Albumin wurde mittels Tropäolin bestimmt.

Tropäolin 000, Nr. 1 (Natronsalz des Oxynaphtylazophenylsulfits) wird in seiner Färbung nicht alterirt durch Alkalien, welche von organischen Säuren getättigt sind (mit inbegriffen die sauren Albuminderivate).

Tropäolin 00 (Kalisalz des Phenylamidoazobenzolsulfits) wird durch saure Albuminderivate nicht alterirt, wohl aber durch die kleinste Spur freier Mineralsäure.

Die sämmtlichen Glieder obiger Reihen können durch Alkalien oder Säuren nur in Gegenwart von Ferment dargestellt werden. Alkalien allein liefern nur Protalbstoffe, Säuren allein nur Syntoprotalbstoffe.

Mit Hülfe der Tropäoline kann man beweisen:

1. Dass die saure Reaction des Albumins zunimmt bei der Umwandlung in Protalbin.

2. Die Umwandlung des Protalbins in eines der unteren Glieder bis zum Protalbogen ändert seine Sättigungscapacität nur unbedeutend.

3. Die Bildung niederer Peptone mittels der Protalbstoffe ist begleitet von einer Vermehrung des Vermögens an saurer und zugleich basischer Sättigung.

4. Die Umwandlung von Albumin β in Syntonid erzeugt einen basischen Körper, der Säure neutralisirt, und der diese Fähigkeit nicht verliert, indem er sich in Syntoprotalbstoff verwandelt.

5. In der Phase Syntogen und Pseudopepton zeigt sich die saure Reaction zum ersten Male in dieser Reihe.

6. In den letzten Phasen dieser Reihe vermehren sich die sauren und basischen Eigenschaften der Derivate zu gleicher Zeit.

Mittels Salzsäure und Platinchlorid kann man beweisen:

1. Alle Glieder der Reihe, welche basische Eigenschaften haben, verbinden sich in salzsaurer Lösung bei 10 bis 15° mit Platinchlorid und bilden Producte, welche viel Chlor und Platin enthalten.

2. Alle Glieder der beiden Reihen, welche nur saure Reaction haben, bilden unter denselben Bedingungen mit Platinchlorid Verbindungen, welche fast frei von Chlor sind und viel Platin enthalten.

Die beiden Reihen von Albuminderivaten können mittels aller natürlichen Albumine dargestellt werden. Fibrin, Myosin und die Pflanzenalbumine geben analoge Derivate.

Die sogen. Acidalbumine sind Analoge des Syntonids, d. h. die ersten Producte bei der Einwirkung von Säuren auf Albumin.

Die Albuminate sind verschiedene Mischungen von nicht angegriffenen natürlichen Albuminen und Protalbstoffen, die sich durch Einwirkung von Alkalien oder Fermenten gebildet haben, denselben Charakter haben die Milchcaseïne, welche keine einfachen Stoffe sind.

Protalbstoffe finden sich im Hirn, im Rückenmark, Blutserum, der Milch und dem Eigelb.

Syntoprotalbstoffe finden sich in den Muskeln, Nieren, der Milz und vorzüglich in den Blutkügelchen.

Auch die Pflanzenbestandtheile enthalten Protalb- wie Syntoprotalbstoffe, letztere finden sich in grosser Zahl in den Cerealien, Leguminosen, Mandeln, Nüssen und Erdäpfeln. (Arch. Sc. phys. et nat. [3.] **5.** 107—13 und 305—31; Pharm. Centralh. **22.** 202—204.)

P. Febve, Ueber das *Quendelöl.* Eine Probe sehr reinen Quendelöles wurde durch eine erste Destillation in zwei Fractionen, 170—200° und 200—250° zerlegt. Aus der ersteren wurde durch weitere Fractionirung und nachherige Rectification über Natrium ein constant bei 175—180° siedendes, farbloses Oel erhalten, welches einen citronenartigen Geruch besass und bei 0° das spec. Gew. 0,873 hatte; sein Rotationsvermögen ist sehr schwach. Die Analyse ergab $C_{10}H_{14}$; Dampfdichte gef. 4,78 bei 192,5° und 748 mm; ber. 4,63. Durch gewöhnliche Schwefelsäure wird das Oel angegriffen, von Nordhäuser Schwefelsäure wird es ohne Temperaturerhöhung und ohne Entwickelung von schwefliger Säure gelöst, wodurch eine roth gefärbte, im Wasser vollkommen lösliche Flüssigkeit entsteht. *Dieses Oel ist* als ein Cymol anzusehen, welches vielleicht noch einige Spuren eines *Campherkohlen*wasserstoffes enthält.

Die andere Fraction des ursprünglichen Oeles enthält ein sauerstoffhaltiges Product und höher siedende Kohlenwasserstoffe. Sie wurde zuerst mit Natron behandelt, welches die sauerstoffhaltige Verbindung fixirt, dann mit Aether aufgenommen, der die Kohlenwasserstoffe löst. Die wässerige Lösung enthält ein Phenol, mit Natrium verbunden. Um es zu isoliren, behandelt man es mit verdünnter Salzsäure, schüttelt mit Aether, welcher beim Abdestilliren das Phenol hinterlässt. Nach mehreren Rectificationen siedete dieses constant bei 233—235°, es ist farblos, ölig, von stechendem Geruche, erstarrt in einer Kältemischung aus Kochsalz und Schnee nicht. Das spec. Gewicht beträgt 0,988 bei 0°. Hiernach, sowie nach der Zusammensetzung ist es ein Thymol. Mit Acetylchlorid giebt es den Essigäther des Thymols, dessen Siedepunkt 244—245° ist. (C. r. **92.** 1290—91. [30.*] Mai.)

E. Geissler, Ueber *ätherische Oele.* Unsere Kenntnisse der ätherischen Oele sind in vielen Stücken noch sehr mangelhaft. Erst eine kleine Anzahl ätherischer Oele ist so genau studirt, dass man die Verbindungen, aus welchen dieselben bestehen, ihrer chemischen Constitution, ihrer rationellen Formel nach kennt, wie das Bittermandelöl, Wintergreenöl, Thymianöl u. a. Von einigen anderen sind nur die sauerstoffhaltigen Bestandtheile, die herauskrystallisirenden Stearoptene, genauer bearbeitet, so das Bergapten erst kürzlich von Godeffroy. Einigen ätherischen Oelen spricht man sauerstoffhaltige Bestandtheile überhaupt ab, so dem Hauptrepräsentanten dieser Gruppe, dem Terpentinöle, ferner dem Wachholderöle, dem Citronenöle, dem Pomeranzenöle u. a. Diese Oele sind, mit Ausnahme des Terpentinöles, am allerwenigsten erforscht, man weiss von dem allen gemeinsamen Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ kaum mehr als die empirische Formel. Selbst die neueren Untersuchungen von Flückiger und Power über die sauerstofffreien Bestandtheile des Pfeffermünzöles zeigen wenig mehr, als dass diese Bestandtheile, wenn auch bei verschiedener Temperatur flüchtig, doch sämmtlich der angegebenen empirischen Formel, oder Multipeln derselben, entsprechen. Bei den Oelen, welche man als sauerstoffhaltige bezeichnet, ist meist der Bestandtheil, in welchem sich der Sauerstoff befindet, der Träger des aromatischen Principes, das dem Oele seinen Werth verleiht (Menthol z. B.). Dass auch in den ätherischen Oelen, welche man bisher als sauerstofffreie bezeichnete, oder mindestens in zwei derselben ein sauerstoffhaltiger Bestandtheil es ist, welcher Aroma und Geschmack bedingt, und dass man diesen Bestandtheil von der Hauptmenge der übrigen Bestandtheile dieser Oele trennen kann, beweisen zwei vom Verf. untersuchte Proben der sogen. patentirten ätherischen Oele von Heinr. Haensel in Pirna, nämlich Patent-Citronenöl und Patent-Pomeranzenschalenöl. Patentirte ätherische Oele vom Fabrikanten deshalb genannt, weil ihm die Apparate, mit welchen dieselben hergestellt werden, patentirt sind. Conc. ätherische Oele würde vielleicht besser passen, und sich durch die gleich zu beschreibenden Eigenschaften der Oele rechtfertigen lassen.

Diese beiden Patentöle haben ein weit höheres spec. Gewicht, das Citronenöl 0,9003, das Pomeranzenöl 0,9090, als die denselben entsprechenden gewöhnlichen ätherischen Oele, bei welchen dasselbe zwischen 0,850 und 0,860 schwankt.

Mit Natriummetall zusammengebracht, tritt in beiden Oelen eine Reaction ein, das Natrium oxydirt sich; besonders rasch und reichlich ist dies beim dem Citronenöle der Fall. Beide Oele sind also sauerstoffhaltig.

Auch in ihrem übrigen Verhalten zeigen sich diese Oele sehr von gewöhnlichem Citronenöle und Pomeranzenöle verschieden. Sie mischen sich mit Alkohol von 88 Volumprocenten in allen Verhältnissen und geben selbst mit 60—65 Thln. 70 procent. Alkohols noch eine völlig klare, mit der doppelten Menge 60 procent. Alkohols eine nur schwach trübe Lösung. Sie erhitzen sich mit Jod nicht und stossen keine Dämpfe aus. Bei der Hager'schen Schwefelsäure-Weingeistprobe geben sie weit dunklere Mischungen, als dort für dieselben angegeben. Beide polarisiren rechts, und zwar das Citronenöl 4,3°+, das Pomeranzenöl 32°+ in 220 mm langer Röhre des Wild'schen Polaristrobometers.

Was diese Oele aber besonders auszeichnet, und was wohl den Namen concentrirte für dieselben, sowie die Annahme rechtfertigt, dass es die in diesen Oelen befindlichen sauerstoffhaltigen Bestandtheile — in den gewöhnlichen Oelen in so geringer Menge vorhanden, dass sie der Untersuchung bis jetzt entgangen seien — welche als Träger des Aromas gelten müssten, das ist ihr ausserordentlich intensiver Geruch und Geschmack, welcher sich mit dem der gewöhnlichen Oele gar nicht vergleichen lässt. Man soll, nach den Angaben des Fabrikanten, mit diesen Oelen das dreissigfache wie mit den einfachen leisten können, sie haben freilich auch den entsprechenden Preis. Die Darstellung selbst geschieht durch fractionirte Destillation, der Siedepunkt der beiden untersuchten Oele liegt zwischen 215 und 220°C. Auch andere ätherische Oele werden in der genannten Fabrik fractionirt, die Resultate fallen, je nach der Constitution der Oele, verschieden günstig aus.

Eingehendere chemische Untersuchungen der ätherischen Oele, insbesondere der beide

oben beschriebenen, wären im Interesse der Wissenschaft wie der Praxis dringend erwünscht, bieten Oele, wie die vorliegenden, doch für beide sehr grosses Interesse. Die bedeutenden Vorzüge, welche diese Oele durch ihre leichte Löslichkeit und grosse Concentration auch für die Praxis haben, liegen auf der Hand. (Pharm. Centralh. **22.** 223 bis 224. Ende Mai.)

S. P. Sadtler und **W. L. Rowland,** Ueber einen neuen *vegetabilischen Farbstoff.* Aus einer von der Westküste Afrikas stammenden Holzart, Beth-a-barra genannt, hat Vf. einen krystallinischen Farbstoff extrahirt, welcher, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{28}H_{29}O_5 + 3H_2O$ gab. (Amer. Chem. Journ. **3.** 23—26. März. Philadelphia.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Franz Hofmeister, Zur Lehre vom *Pepton.* III. Ueber das *Schicksal des Peptons im Blute.* (Vgl. **80.** 602. 619. 634. 651). Die Ergebnisse dieses Theiles der Untersuchungen lassen die ältere Lehre von dem Verhalten des Peptons im Thierkörper in einem neuen Lichte erscheinen. Die ehemals gebräuchliche, neuerdings von Schmidt-Mülheim verfochtene Annahme, wonach das Pepton im Blute einer raschen Umwandlung verfallen sollte, lässt sich mit den gefundenen Thatsachen nicht ohne Zwang in Einklang bringen. Das Schicksal des Peptons im Blute, mag es dahin durch directe Einführung in die Blutbahn, oder durch allmälig erfolgende Resorption vom Unterhautzellgewebe aus gelangt sein, gestaltet sich im wesentlichen gleich dem Schicksale anderer leicht löslicher und diffusibler Verbindungen. Dem Blutstrome folgend, vertheilt es sich rasch über alle Gewebe, wobei es zu mehr oder minder ausgesprochenen Vergiftungssymptomen führt, und wird, wenn der Weg durch die Niere offen ist, schliesslich zum grössten Theile unverändert mit dem Harn ausgeschieden. Das Vorkommen von Pepton im Urin unter Verhältnissen, welche den Uebertritt dieses Körpers in's Blut bedingen, z. B. im Resorptionsstadium der Pneumonie, hat damit alles Räthselhafte verloren.

Versucht man nun, dieses Verhalten zur Erklärung des bei der Verdauung stattfindenden Resorptionsvorganges heranzuziehen, so fällt sofort die grosse Verschiedenheit in die Augen, die zwischen dem Schicksale des vom Darme aus resorbirten und des durch Injection dem Organismus zugeführten Peptons bestehen muss. Nach Analogie des Beobachteten wäre zu erwarten, dass das vom Darme aus aufgenommene Pepton zum grössten Theile im Harn wiedererscheine und überdies auf dem Wege durch den Körper bei der beträchtlichen Menge des täglich und stündlich resorbirten Peptons wenigstens zeitweilig das Auftreten von Vergiftungssymptomen bedingen würde*.

Das Ungereimte einer solchen Annahme, der zufolge die Ueberführung der Eiweisskörper in Pepton als zwecklos und überflüssig, die Resorption des gebildeten Peptons als ein das körperliche Wohlbefinden gefährdendes Moment erscheine, liegt zu sehr auf der Hand, um einer Widerlegung zu bedürfen.

Es entsteht nun die Frage, wie die angedeutete Verschiedenheit zu erklären ist. Zu einer Zeit, da man die Peptonisirung des Eiweisses im Darme für einen nebensächlichen Vorgang anzusehen geneigt war, hätte man sich über diese Schwierigkeit eher beruhigen können. Nicht so jetzt, wo durch Versuche Schmidt-Mülheim's (Du Bois-Reymond's Archiv 1870. 39) dargethan ist, dass die Verflüssigung der genossenen Eiweissstoffe keine blosse Lösung, sondern zum grösseren Theile (zu ca. $^3/_5$) eine Ueberführung in Pepton darstellt; wo ferner von demselben Forscher, wie auch von anderen, Angaben vorliegen, über das Vorkommen von Pepton im Blute verdauender Thiere, Angaben, die Vf. zu bestätigen in der Lage ist.

Zur Beantwortung dieser Frage könnte man zunächst geneigt sein, die bei der Verdauung einerseits, bei Peptoninjectionen andererseits mitspielenden quantitativen Verhältnisse heranzuziehen. Vom Darmkanale erfolgt nämlich Tag für Tag die Resorption bedeutender Peptonmengen, allein sie erfolgt allmälig, und die in der Zeiteinheit in's Blut gelangende Quantität ist möglicher Weise eine verschwindend geringe; bei Injection in die Vene hingegen wird so viel Pepton in der Zeiteinheit in's Blut gebracht, dass eine Entfernung des Ueberschusses durch die Niere begreiflich erscheint. Gegen eine solche Auffassung sprechen aber die Versuche, in welchen den Versuchsthieren das Pepton sub-

---

*Ist auch die dosis letalis des Peptons eine sehr hohe — sie beträgt für den Hund mehr als 1,0 g pro Kilo Thier — so sind doch schon relativ geringe Mengen nicht ohne Einfluss auf das Befinden der Thiere. Bei einem 10 k schweren Hunde trat nach subcutaner Injection von 0,2—0,4 g Pepton constant eine mehrere Stunden andauernde Schläfrigkeit, Müdigkeit und Schwäche ein; dasselbe Thier verzehrte aber täglich 500 g Pferdefleisch (entsprechend ca. 125 g trocknen Eiweisses) auf einen Sitz und befand sich sehr wohl dabei.

cutan beigebracht wurde, und wo man die ganz allmälig verlaufende Resorption von der Stichstelle aus mit den Augen verfolgen konnte. Trotz der stundenlangen Dauer der Aufsaugung fand sich aber der grössere Theil des Peptons im Harn wieder. Und welche verschwindend kleine Mengen mussten da in der Zeiteinheit das Blut durchwandern, Mengen, welche nicht an den Peptongehalt des Blutes verdauender Thiere hinanreichen! (Bei einem Versuche wurden einem 10,0 k schweren Hunde 0,321 g subcutan eingespritzt. Selbst wenn man die durchaus unwahrscheinliche Annahme macht, dass die Hälfte der injicirten Quantität mit einem Schlage in's Blut aufgenommen wurde, so bedeutete dies einen Gehalt des Blutes von 0,023 p. c., während SCHMIDT-MÜLHEIM bei verdauenden Thieren bis zu 0,028 p. c., Vf. selbst in noch nicht veröffentlichten Versuchen zum Theil noch höhere Werthe antraf. Trotzdem finden sich von den injicirten 0,321 g 70 p. c. im Harn wieder!

Es bleibt sonach nur die Annahme übrig, dass das Verdauungspepton vor seinem Eintritte in den grossen Kreislauf eine Veränderung erfährt, welche es, ohne seine charakteristischen Eigenschaften zu verwischen, toxisch indifferent macht, und vor dem Uebertritte in den Harn bewahrt. Die mindest weitgehende Veränderung, die dabei in Betracht käme, wäre die Bildung einer indifferenten, nicht diffusiblen Verbindung. Es brauchte dabei das Pepton nur zu den geformten Bestandtheilen des Blutes in ein ähnliches Verhältniss zu treten, wie jenes, in welchem es im Eiter zu den lebenden Eiterzellen steht (Ztschr. physiol. Chem. **4.** 274). Freilich ist damit die Art der Verbindung weiter nicht klargestellt; doch scheint die interessante, von KOSSEL (Ztschr. physiol. Chem. **4.** 292) mitgetheilte Beobachtung, dass das Nucleïn der Hefezellen beim Kochen mit Wasser neben anderen Spaltungsproducten auch Pepton liefert, für den weiteren Ausbau der angedeuteten Auffassung von Bedeutung.

Vf. hat bei dem Gesagten zunächst das während der Verdauung im Körper circulirende Pepton im Auge gehabt. Wenn man jedoch die ausserordentlich geringen Peptonmengen, welche im Blute verdauender Thiere angetroffen werden, sowie ferner den Umstand in Betracht zieht, dass SCHMIDT-MÜLHEIM nach Peptonfütterung wiederholt das Pepton im Blute vermisste, dass Vf. ferner bei einem mit Fleisch gefütterten Hunde 6 Stunden nach der Nahrungsaufnahme kein Pepton im Blute fand, obgleich, wie die Autopsie zeigte, die Darmverdauung noch in vollem Gange war (noch nicht publicirter Versuch), so wird man weiter die Möglichkeit offen lassen müssen, dass ein Theil des Peptons bei seiner Resorption eine weitergehende, als die angedeutete Veränderung erfährt. Es fragt sich nun, an welchem Orte diese Veränderung, mag sie nun in der Bildung einer weniger diffusiblen Verbindung oder ausserdem in einer nebenher gehenden Umwandlung des Peptons in anders charakterisirte Körper bestehen, erfolgen mag. Dass sie vor dem Eintritte des Peptons in den grossen Kreislauf eintreten muss, geht aus des Vf's. Versuchen zur Genüge hervor. Auf dem Wege vom Darmlumen zum Herzen kommen als vielleicht betheiligte Factoren in Betracht: das Blut, die Leber, die Lymphbahnen, endlich die Darmwand selbst.

Die „umwandelnde" Thätigkeit des Blutes, auf welche SCHMIDT-MÜLHEIM das Hauptgewicht legt, kann Vf. unmöglich hoch anschlagen. Wenn man sieht, dass das Blut eines 10 k schweren Hundes im Verlaufe von 2—3 Stunden nicht im Stande ist, 0,3—0,4 g Pepton zu assimiliren, so wird man kaum geneigt sein, in ihm den Sitz der in Frage stehenden Umwandlung zu suchen. Gegen die Betheiligung der Leber spricht der Umstand, dass das Pfortaderblut nicht merklich mehr Pepton enthält, als das Blut anderer Gefässbezirke (SCHMIDT-MÜLHEIM a. a. O.); auch hat Vf. bei verdauenden Thieren bisher nie Pepton in der Leber auffinden können. Dass aber die vom Darme abführenden Lymphwege nichts mit einer derartigen Umwandlung zu thun haben, geht aus den schönen Beobachtungen SCHMIDT-MÜLHEIM's über die Folgen der Unterbindung des Ductus thoracicus hervor. Durch die Absperrung des Lymphabflusses erlitt nämlich die Resorption und Verwendung von Eiweissnahrung keine Störung; ja es fand sich in dem extravasirten Chylus nicht einmal Pepton, zu einer Zeit, da es im Blute nachweisbar war.

So bleibt denn nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass die der Assimilirung vorangehende Bindung und Umwandlung des Peptons bereits vor seinem Eintritte in die Gefässbahnen, also in der Darmschleimhaut selbst erfolgt. Eingehende Untersuchungen über den dabei statthabenden Vorgang haben den Vf. mehrfach zu so interessanten Resultaten geführt, dass er dieselben einer vorläufigen Mittheilung an dieser Stelle für werth erachtet. Darnach gestaltet sich der Resorptionsvorgang in folgender Weise: Das im Darme gebildete Pepton muss, wenn es in die Darmschleimhaut hineindiffundirt, ehe es an die Capillaren gelangt, eine an den verschiedenen Partien des Darmes an Mächtigkeit und Anordnung wechselnde Schicht adenoïden Gewebes durchsetzen, welches bei nüchternen und hungernden Thieren eine mässige Zahl Lymphzellen enthält, bei verdauenden Thieren jedoch von denselben strotzend erfüllt ist. Wie Vf. früher gezeigt hat, kommt

den lebenden Eiterzellen und somit auch den Lymphzellen (farblosen Blutkörperchen) das Vermögen zu, Pepton zu binden. In der Darmschleimhaut in Verdauung begriffener Thiere ist sonach reichlich Gelegenheit geboten, dass das hineingelangende Pepton vor seinem Uebertritte in den Säftestrom von den Lymphzellen festgehalten wird. An diese gebunden, kann es dann den Kreislauf durchwandern, ohne der Ausscheidung durch die Niere zu verfallen.

Entsprechend dieser Auffassung finden sich stets in der Schleimhaut des verdauenden Darmes ganz erhebliche Peptonmengen angehäuft. Bei hungernden Thieren ist der Peptongehalt der Darmwand viel geringer, doch scheint der vorhandene Vorrath erst spät gänzlich aufgezehrt zu werden.

Die Resorption des Peptons im Darme ist sonach kein einfacher mechanischer Diffusions- oder Filtrationsvorgang, derselbe ist vielmehr eine Function bestimmter lebender Zellen, der farblosen Blutkörperchen, und diese spielen bei der Ernährung des Organismus mit Eiweiss eine ähnliche Rolle, wie die rothen Blutkörperchen bei der Athmung. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 127—51. 23. März.)

Schlumberger, Ueber die *Salicylsäure* und deren Anwendungen in Frankreich bis zum Jahre 1880. Die wichtigste Eigenschaft der Salicylsäure, auf welcher auch ihre ausgedehnte Anwendung beruht, ist ihre bedeutende antiseptische Wirkung. In sehr geringen Dosen verhindert sie die Einwirkung stickstoffhaltiger Fermente, mit denen sie constante Verbindungen eingeht. Die Salicylsäuresalze besitzen nicht die gleiche Fähigkeit. So wird z. B. das salicylsaure Natron nicht als ein Antisepticum betrachtet. Seit Kolbe die fabrikmässige Darstellung der Salicylsäure in's Leben gerufen hat, hat sie zahlreiche Anwendung gefunden. In der Hygieine wird sie zur Desinfection benutzt und dient zum Waschen der Mauern in Pferdeställen, Kuhställen und Schafställen etc. Man wendet hierbei eine Lösung an, welche 2 g im Liter enthält und augenblicklich alle Krankheiten tödtet, wodurch zugleich der Geruch und auch die Gefahr der Ansteckung schwindet. Seit einiger Zeit benutzen die Eisenbahncompagnien die Salicylsäure zur Desinfection ihrer Viehwagen, indem sie dieselben einfach mit der Lösung waschen. Das Verfahren hat den Vortheil, dass es keinen Geruch verbreitet und jede Gefahr der Vergiftung völlig ausschliesst.

Auch in der Thierheilkunde findet sie Anwendung, und zwar nicht nur als Heilmittel, sondern auch als Prophylacticum gegen Epidemien. Die Ausgaben, welche hierdurch verursacht werden, sind zwar ziemlich gross, doch immer noch geringer, als die Versicherungsprämien gegen die Sterblichkeit der Thiere; ferner spielt sie in der Frage der Volksernährung eine nicht unwichtige Rolle, indem sie vielfältig zur Conservirung der Nahrungsmittel benutzt wird. Bei Bier, Wein und Obstwein bedarf es nur eines Zusatzes von 0,1 g pro Liter, Fruchtsäfte, Syrupe und Conserven verlangen 1 g pro Kilogramm. In der warmen Jahreszeit lässt sich frisch geschlachtetes Fleisch, Geflügel, Fisch etc. leicht mehrere Tage dadurch frisch erhalten. Die Salicylsäure scheint auf die Milchsäure- und Essigsäurefermente mehr Wirkung auszuüben, als auf die alkoholischen, wodurch man im Stande ist, gegohrene Getränke gegen secundäre Gährungen zu schützen. Diese Thatsache gestattet eine genaue Regelung des Gebrauches der Salicylsäure für die Conservation des Bieres. Man versetzt dasselbe zweimal mit Salicylsäure. Die erste, ziemlich schwache Dose hat nur den Zweck, die Milchsäuregährung zu verhindern, und beeinträchtigt nicht die Einwirkung der Hefe, welche den Zucker in Alkohol verwandelt. Nach Vollendung der Alkoholgährung giebt man eine zweite Dose, um die Essiggährung zu verhüten. Beide Dosen zusammen repräsentiren nur etwa 0,05 g per Liter. Ein stärkerer Zusatz des Antisepticums würde das Bier schaumlos und matt machen. Die starken Biere bedürfen eines Salicylsäurezusatzes nicht, da sie sich sehr gut durch Eis conserviren lassen. Was den Wein betrifft, so ist für die schlechten Jahrgänge ein Zusatz von 0,1 g per Liter nach Vollendung der alkoholischen Gährung günstig. Dies ist namentlich für Frankreich, wo durch die Reblaus eine so ausserordentliche Menge edler Weinreben vernichtet worden ist, von Bedeutung, weshalb sich auch der Verbrauch von Salicylsäure seitdem sehr gehoben hat. Man rechnet für das Jahr 1880 wenigstens 5 Millionen Hektoliter Wein, welche mit Salicylsäure versetzt wurden. Zwar wurde von mehreren Medicinalbehörden in Frankreich die Befürchtung ausgedrückt, dass der tägliche Gebrauch salicylirter Nahrungsmittel einen nachtheiligen Einfluss auf die Ernährung ausüben könnte; allein nachdem seit 6 Jahren in Frankreich ausserordentlich viel derartige Nahrungsmittel consumirt worden sind, hat sich keine schädliche Wirkung nachweisen lassen. (C. r. **92.** 1042—44. [2.*] Mai.)

Vallin, *Verbot von Salicylsäure enthaltenden Nahrungsmitteln in Frankreich.* Die Verfügung des französischen Ackerbauministers vom 7. Januar 1881, welche den Verkauf von Salicylsäure enthaltenden Nahrungsmitteln verbietet, ist Gegenstand vielfacher Anfechtungen in Frankreich (s. die vorstehende Notiz). Man ist nämlich im Publicum

grossentheils der Ansicht, dass Salicylsäure, in kleinen Quantitäten genossen, einen beachtenswerthen Einfluss auf die Gesundheit nicht habe, und dass dieselbe die Gährung aufhebe in Nahrungsmitteln, welche ohne ihren Zusatz der Gefahr des Verderbens ausgesetzt sind. Der Vf. vertheidigt diesem gegenüber den conseil de salubrité, welcher die erwähnte Maassregel veranlasst hat. Seine Ausführungen lauten ihrem Inhalte nach folgendermassen:

Die Salicylsäure ist wohl geeignet, Gährungen für einige Zeit aufzuhalten, aber nicht sie dauernd aufzuheben. Es ist deshalb nöthig, dieselbe, wenn man sie zum Conserviren anwenden will, von Zeit zu Zeit zu erneuern. Geschieht dieses nicht, so sind die betreffenden Nahrungsmittel, wenn die nur eine Zeit dauernde Wirkung der ersten zugesetzten Quantität aufgehört hat, gerade so dem Verderben zugänglich, als ob man keine Salicylsäure zugesetzt hätte. Gute und reine Nahrungsmittel bedürfen zu ihrer Conservirung der Salicylsäure nicht; man ist bisher ohne dieselbe fertig geworden und wird sie auch ferner entbehren können. Erfahrungsmässig bedient man sich ihrer aber vorzugsweise zur Conservirung schlecht gebrauter Biere und sogen. Kunstweine, überhaupt da, wo man Nahrungsmittel von schlechter Qualität vor dem Verderben schützen will. Die den zu conservirenden Nahrungsmitteln zugesetzte Quantität dieser Säure kann auf diese Weise eine beträchtliche Höhe erreichen. So kann es sich z. B. zutragen, dass der Producent ein Stück Wein, welches zu verderben anfängt, zuerst mit einer geringen Dosis Salicylsäure (15 bis 30 g auf den Hektoliter) vermischt. Das Werk der Zersetzung des Weines ist hiermit vorläufig eingestellt, und das Stück wandert unangezweifelt in den Keller des Grosshändlers. Zeigt sich dort, dass der Wein von neuem anfängt zu „arbeiten", so wird abermals Salicylsäure hinzugesetzt. Diese Operation wiederholt sich bei demselben Weine so lange und so oft, als es nothwendig ist, um denselben geniessbar zu erhalten. Auf diese Weise kann ein Nahrungsmittel nicht unbeträchtliche Quantitäten von Salicylsäure enthalten, ohne dass der Kleinhändler und der Consument davon unterrichtet sein können.

Die Register der Analysen von Ch. Girard geben folgenden Aufschluss über den Gehalt an Salicylsäure in Nahrungsmitteln, welche von der Polizeicommission in Paris entnommen oder direct in den Läden der Ausschänker gekauft waren:

Wein enthielt im Liter 1,60—1,95—1,35—1,48—1,41—0,81 und in einem Falle selbst 3,50 g Salicylsäure
Syrup enthielt im Liter 0,5 bis 1,50 g Salicylsäure
Bier enthielt im Liter 9,25 bis 1,25 g „
Milch enthielt im Liter 0,25 bis 1,85 g „

Bedenkt man nun, dass in den minder begüterten Klassen vorzugsweise solche der Conservirung bedürftige Nahrungsmittel genossen werden, und dass dieselben grossentheils mehrmaligen Conservirungsversuchen mit Salicylsäure unterworfen gewesen sind, so kommt man leicht zu dem Schlusse, dass auf diese Weise von vielen Leuten eine tägliche Dosis von Salicylsäure oder deren Umwandlungsproducten in den Körper gebracht wird, welche für ihre Gesundheit nicht gleichgültig sein kann. Man hat behauptet, dass 1,0—1,5 g dieser Säure pro Tag ohne Nachtheil genossen werden können; ob dieses zutreffend ist, soll noch erwiesen werden *. Dass aber eine grössere Dosis, für längere Zeit gebraucht, ohne üble Folgen für den Körper bleiben würde, wird niemand behaupten können. (Pharm. Centralh. **22.** 296.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Pisani, Ueber ein *Bleikupfervanadat von Laurium.* Die einfachen und multiplen Bleivanadate sind sehr zahlreich, und man hat verschiedene Species daraus gemacht unter den Namen: Vanadinit, Dechenit, Eusynchit, Araeoxen, Chileït, Descloïzit, Psittacinit, Mottramit, Tritochorit. Der Vanadinit, welcher in hexagonalem Systeme krystallisirt, ist ein einfaches Bleivanadat, welches Chlorblei enthält; der Dechenit ist gleichfalls ein Bleivanadat. Die übrigen Species enthalten immer eine gewisse Menge von Zink oder Kupfer, mitunter auch beide. Der Araeoxen enthält überdies Arsensäure. Unter den multiplen Vanadaten krystallisirt allein der Descloïzit ziemlich gut in orthorhombischen Prismen

* Kolbe hat mehrere Tage hintereinander täglich zuerst 0,5, dann nach achttägiger Unterbrechung 5 Tage hintereinander pro Tag 1 g und hierauf noch 2 Tage je 1,5 g genommen, ohne gesundheitliche Nachtheile zu erleiden. Acht seiner Praktikanten haben die gleichen Versuche mit dem gleichen Resultate wiederholt (**75.** 174.)

mit einem Doma, von dem Aussehen des Mispickel. Die anderen Vanadate bilden mehr oder weniger krystallinische Krusten von undeutlicher Form. Bei den kupferhaltigen Vanadaten herrscht die braune oder olivengrüne Farbe vor, und ihr Pulver ist citronengelb oder grünlichgelb. Mit Ausnahme des Vanadinits führt das Sauerstoffverhältniss niemals zu einer strengen Formel der mancherlei Verunreinigungen wegen. Es ist deshalb möglich, dass eine der neuerlich beschriebenen Species mit einer bereits früher beschriebenen übereinstimmt. Unter den Mineralien von Laurium fand Vf. ein Blei- und kupferhaltiges Vanadat, welches mehr oder weniger krystallinische Krusten auf Quarz bildete, in welchem Bleiglanz in kleiner Menge eingesprengt war. Die Farbe ist grünlich schwarz bis mehr oder weniger hell olivengrün; Pulver gelb, etwas grünlich. Die Krystalle sind ausserordentlich klein, und eine genaue Bestimmung der Gestalt konnte deshalb nicht unternommen werden. Vor dem Löthrohre schmilzt das Mineral, im Kölbchen giebt es Wasser ab, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhält man in der Kälte eine braunrothe Flüssigkeit, welche beim Erhitzen grün wird, unter Entwicklung von Chlor. Beim Verdünnen mit Wasser nimmt sie eine blaue Farbe an. Salpetersäure löst das Mineral leicht zu einer grünen Flüssigkeit. Da eine Trennung der Gangart unmöglich war, so konnte das specifische Gewicht nicht bestimmt werden. Zur Analyse wurde es in verdünnter Salpetersäure gelöst, der Quarz abgeschieden und sein Gewicht in Abrechnung gebracht. Was sich löst, ist vanadinsaures Blei und Kupfer mit wenig Kalk. Das Resultat der Analyse ist folgendes:

		Sauerstoff	
Vanadinsäure	25,53	11,1	
Bleioxyd	50,75	3,64	7,36
Kupferoxyd	18,40	3,72	
Kalk	1,53	0,59	
Wasser	4,25	3,70	

Diese Zahlen führen zu dem Verhältnisse 5 : 3,3 zwischen dem Sauerstoffe der Vanadinsäure und dem der Basen. Die Formel würde also $(PbO,CuO)_3VO_5$ sein, wie beim Eusynchit und dem Tritochorit, wenn man die geringe Menge Kalk und Wasser als von Gangart herrührend abrechnet. Das Mineral ist hiernach ein kupferhaltiger Eusynchit mit gleichen Aequivalenten Blei und Kupfer wie beim Psittacinit und dem Mottronnit (C. r. **92.** 1292—93. [30.*] Mai.)

A. D'Amour, Neue Analysen über den *Jadeït* und einige natronhaltige Gesteine. (C. r. **92.** 1312—18. [6.*] Juni.)

Almedingen, Ein neuer Fundort von *Antimonglanz.* Ein solcher befindet sich im Orte Andrejevka nächst dem Belaflusse in der Ufimskaer Gubernie, was um so wichtiger erscheint, als dieses Mineral in Russland nur spärlich beobachtet wurde. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 170—71. Febr.)

J. C. Tresh, Untersuchung der *Mineralquelle von Buxton.* Vf. wurde zu dieser Untersuchung durch die auffallenden Angaben von Playfair und von Muspratt über den hohen Stickstoffgehalt des betreffenden Mineralwassers veranlasst, indem jener in 1 Gallon 206 Cubikzoll und dieser sogar 504 Cubikzoll Stickstoff fand. Bei einer Wiederholung der Versuche fand Vf. aber nur 22 ccm Stickstoff im Liter. Die irrthümlichen Angaben von P. und M. lassen sich wohl auf die folgende Weise erklären. Das Gas, welches über der Quelle steht, enthält 98,98 p. c. Stickstoff und 1,02 Kohlensäure. Sie bestimmten die Kohlensäure im Wasser und nahmen an, dass beide Gase im Wasser in demselben Verhältnisse gelöst sind, in welchem sie sich aus demselben entwickeln. Hierbei aber übersahen sie vollständig die bedeutend grössere Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser. Das Gasgemenge, welches aus einem Liter Wasser ausgetrieben werden konnte, bestand aus 22 ccm Stickstoff und 14,5 ccm Kohlensäure. Die mittlere Zusammensetzung der in Wasser gelösten Gase ist demnach 59,78 p. c. Stickstoff und 40,23 p. c. Kohlensäure, wonach unter Zugrundelegung der Absorptionscoëfficienten beider Gase ein Gasgemenge aus dem Wasser entweichen muss, welches aus 99,12 p. c. Stickstoff und 0,88 p. c. Kohlensäure besteht. Vf. führte überdies eine Analyse des Absatzes der Quelle aus und erhielt 71,1 Mn_3O_4, 1,08 in Salzsäure unlösliche Substanz, 0,02 Molybdänsäure, 0,30 Cobaltoxyd, 5,3 Kalk, 1,36 Eisen- und Aluminiumoxyd. Die Gegenwart von Molybdänsäure wurde durch die Bildung eines gelben Niederschlages mittels Natriumphosphat etc. bewiesen. Den grossen Stickstoffgehalt des Wassers erklärte Vf. durch die Annahme, dass sich dasselbe in irgend einer Weise mit Luft sättigt, welche dann durch Einwirkung von Manganoxydul ihres Sauerstoffes beraubt wird. (Chem. N. **43.** 268. 10. [2.] Juni. London, Chem. Soc.)

Willm, *Analyse der Mineralwässer von Plombières und Bourbonne-les-Bains.* Vf. hat in diesen Wässern beträchtliche Mengen von Nitraten (zwischen 0,004 und 8,015 g im

Liter) gefunden. Grandeau, welcher vor längerer Zeit in den Wässern von Bourbonne das Cäsium und Rubidium quantitativ bestimmt hat, wies auch die Gegenwart von Lithium nach, doch ohne es zu bestimmen. Der Vf. hat diese Bestimmung ausgeführt und gefunden, dass das Wasser von Bourbonne jedenfalls das an Lithium reichste Mineralwasser ist, denn es enthält 0,08 g Chlorlithium im Liter, also mehr als doppelt so viel als das Wasser von Royat. (Bull. Par. **35.** 594. 5. Juni. [22. April.] Paris, Soc. Chim.)

8. Technische Chemie.

Ed. Donath, Ueber Vorkommen von *Arsen und Vanadin im käuflichen Aetznatron.* (Pol. J. **240.** 318. Mitte Mai. [März.] Leoben.)

H. Grüneberg, Ueber die *Darstellung von schwefelsaurem Kali aus den Stassfurter Kalirohsalzen.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1179—83. 23. [12.] Mai.)

Heusler, Ueber *Manganlegirungen.* Vortrag, gehalten im Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses: Ueber Gewinnung von Mangan, sein Verhalten an der Luft, Verwendung des Metalles und Darstellung verschiedener Legirungen mit Nickel, Zinn, Zink und Kupfer. (D. Ind.-Ztg. **22.** 209—11.)

Rammelsberg, *Experimentelle Grundlage zur Amalgamation.* (Berl. Monatsh. für Chem. 1881. 79—100.)

E. Geissler, Zusammensetzung des von Gehe und Co. in den Handel gebrachten *Malzextractes, Weizenmehlextractes und Leguminosenextractes* in trockner Form. Vf. hat diese Präparate mit folgenden Resultaten analysirt:

	Malzextract	Weizenmehl-extract	Leguminosen-extract
Feuchtigkeit	2,02 p. c.	4,06 p. c.	1,95 p. c.
Proteïnsubstanzen	7,02	6,53	13,45
Fette	0,22	0,20	0,30
Kohlehydrate:			
Löslich	88,50	86,50	77,00
Davon Zucker	32,02	25,06	28,08
„ Dextrin	56,00	60,06	47,05
Unlöslich	0,42	0,61	2,00
Salze	1,64	2,10	5,30
Phosphorsäure	0,55	0,81	0,88

(Rep. anal. Chem. **1.** 150—51. Mitte Mai. Dresden.)

J. M. Eder, Die moderne *Cyanotypie.* Herschel zeigte im Jahre 1842, wie man mit citronensaurem Eisen und Blutlaugensalz positive Cyanotypen (blaue Linien auf weissem Grund) darstellen kann. Dies Verfahren ist nicht in die Praxis eingedrungen, weil es sehr schwierig ist, klare Abdrücke zu erhalten. Der Grund ist immer mehr oder weniger blau gefärbt. Pellet war der Erste, dem es gelang, tadellose Abdrücke nach dem Verfahren mittels Anwendung einer schleimigen, gummiartigen Substanz zu erzielen, doch ist näheres über die Bereitungsweise des Pellet-Papieres nicht bekannt geworden. Jetzt giebt **Pizzighelli** ein vortreffliches Recept. 30 Maasstheile einer fünfprocentigen Auflösung von Gummi arabicum in Wasser werden gemischt mit 8 Maasstheilen einer Auflösung von 1 Theil citronensaurem Eisenammon in 2 Theilen Wasser, und dieser Mischung werden 5 Maasstheile einer Auflösung von 1 Theil Eisenchlorid in 2 Theilen Wasser zugesetzt. Die Mischung ist anfangs flüssig, wird mit der Zeit dicker und muss bald nach dem Ansetzen verwendet werden. Man streicht sie mit dem Pinsel auf gut geleimtes Papier und lässt im Dunkeln trocknen. Als Negativ dient eine Zeichnung. Man belichtet im Copirrahmen einige Minuten. Das Hervorrufen geschieht mit einer Auflösung von 1 Theil gelbem Blutlaugensalz in 5 Theilen Wasser. Man streicht sie mit einem Pinsel auf das belichtete Papier. Das Bild erscheint sofort in tiefblauer Farbe; es wird gut gespült und in eine Schale mit einer Mischung von 1 Theil Salzsäure und 10 Theilen Wasser gelegt, dort wird das Bild klarer und deutlicher, der Grund wird weiss, und die Schicht löst sich. Man wäscht auf's neue und trocknet. Das Gummi arabicum bewirkt, dass die Poren des Papieres sich nicht mit Farbstoff füllen. Das saure Wasser löst die Gummischicht auf und lässt das klare Positiv in blauer Farbe zurück. (Phot. Arch. **22.** 91—92. Anf. Juni.)

Kleine Mittheilungen.

Behandlung von Fettstoffen zur Gewinnung verwerthbarer Producte, von C. A. Burghardt. (E. P. 3030. 23. Juli 1880.) Das Patent bezieht sich auf die Behandlung von fettigen, Alizarin enthaltenden Abfallstoffen aus Färbereien. Die Masse wird bei 220° auf einem Sand- oder Glycerinbade der Destillation unterworfen und das übergehende Fett oder Stearin gesammelt. Der Rückstand wird mit Methylspiritus extrahirt. Dies geschieht in dem oberen Raume eines Doppelgefässes, in dessen unterem Raume das Lösungsmittel ist. Zwischen beiden Kammern ist ein Filz- oder Asbestfilter angebracht. Das untere Gefäss wird periodisch erhitzt. Beim Zurückfliessen der Alizarinlösung bleiben die Unreinigkeiten im Filter. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1020. 25. April.)

Eine neue Säure aus Collidin, von W. Oechsner. Indem der Vf. Collidin, welches bei 195° siedet, mit Kaliumpermanganat oxydirte, erhielt er eine neue, bei 212—213° schmelzende Säure; dieselbe ist krystallinisch, löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol. Beim Schmelzen erleidet sie eine theilweise Zersetzung; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_7H_7NO_2$. Zu gleicher Zeit mit dieser Säure entstehen noch andere Oxydationsproducte, mit deren Untersuchung Vf. beschäftigt ist. (Bull. Par. **35.** 657. 20. Juni. [13.*] Mai. Paris, Soc. Chem.)

Aleuroskop, von H. Sellnick. (D. P. 11966 v. 1. Juni 1880). In einem mit Oel gefüllten, durch eine Spiritusflamme heizbaren Kessel, mit dem darauf schliessenden Deckel durch einen Gummiring verbunden, wird ein Reagensglas eingesetzt, welches beim Erhitzen des Oeles den Backraum bildet, während ein zweites Reagensglas den zu backenden Kleber aufnimmt. Dasselbe wird durch einen umgelegten Gummiring vor directer Berührung mit dem grösseren Glase geschützt, lose eingesetzt, so dass es leicht zur augenblicklichen Beobachtung des Vorganges herausgenommen werden kann. Vergleichende Versuche erfordern die Anwendung solcher gläserner Backformen von gleichem Durchmesser; auch können mehrere solcher Apparate in einem gemeinschaftlichen Kessel gefasst werden. Die Ausdehnung kann durch ein ausserhalb anzuhaltendes Maass gemessen werden. (Pol. J. **240.** 379. Anf. Juni.)

Patente: J. H. Wilhelm, Homburg v. d. Höhe, und F. Bohnstadt, Frankfurt a. M. *Herstellung von Druckerschwärze aus Steinkohlentheer.* Zusatz von Colophonium und Paraffinöl zum Steinkohlentheer und Versetzen mit Chlorkalk und Salzsäure zur Beseitigung des Rauches, dann Beimischung von Glycerin und Russ. (D. P. 12282 v. 25. Dec. 1879.) — Th. F. Wilkins, Chapham, *Conservirung von Fisch.* Der Fisch wird mit einer Lösung von Metaphosphorsäure und Zucker behandelt. (E. P. 501 v. 4. Febr. 1880.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 33. **Chemisches Central-Blatt.** 17. August 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Otto Pettersson, Ueber die *obere Temperaturgrenze des gewöhnlichen Eises.* Vf. hat die Versuche von CARNELLEY in der Weise wiederholt, dass er den Apparat, in welchem das Eis im Vacuum erhitzt wurde, mit einem Manometer verband. Es zeigte sich hierbei, dass die Spannung des Wasserdampfes und die Temperatur des Eises sich ganz in derselben Weise änderten, wie dies nach der von REGNAULT gegebenen Tabelle über die Spannung des Wasserdampfes der Fall sein muss, so dass das Eis immer unter dem Drucke des gesättigten Wasserdampfes stand. Ueber 0° konnte das Eis nicht erwärmt werden. Die obere Grenze der Erwärmung des Eises fällt mit der Tension des Wasserdampfes zusammen. Obwohl dieses Resultat mit den von L. MEYER (S. 305) und von WÜLLNER (S. 449) erhaltenen übereinstimmt, so weist Vf. doch darauf hin, dass durch diese Versuche die Beobachtung von CARNELLEY (S. 65) noch nicht definitiv widerlegt ist. Bei den Versuchen des letzteren wurde der Eisklumpen um das Thermometer nicht durch Gefrieren von Wasser, sondern durch sublimirtes Eis gebildet, und es kann möglich sein, dass Eis, welches im Vacuum sublimirt ist, andere Eigenschaften als gewöhnliches Eis besitzt, ebenso wie rothes Quecksilberjodid durch Sublimation in gelbes Jodid übergeht, welches eine besondere allotropische Modification (durch Farbe, Krystallform und latente Wärme [siehe WEBER's Untersuchungen] von dem rothen Jodid gänzlich verschieden) bildet. Es ist dem Vf. niemals gelungen, die Kugel vollständig mit sublimirtem Eis bedeckt zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1369—74. 27. [13.] Juni.)

L. Cailletet und **P. Hautefeuille,** *Untersuchungen über die Verflüssigung von Gasgemengen.* Gemenge aus einem leicht condensirbaren Gas und einem anderen, sogenannten permanenten, bieten, wenn man sie comprimirt, Erscheinungen dar, die bis jetzt noch nicht beobachtet worden sind.

Man weiss, dass die Kohlensäure, mit einer gewissen Menge Luft gemischt, bei gewöhnlicher Temperatur ein Gasgemenge bildet, welches, wenn es comprimirt wird, Flüssigkeitsschichten von zunehmender Dichte bildet, über denen sich ein gasförmiger Rückstand befindet. Man weiss ferner, dass bei sehr hohem Druck die Trennungsschicht der Flüssigkeit und des Gases aufhört, sichtbar zu sein. Die Vff. haben in einer früheren Mittheilung einige Fälle beschrieben, wo diese Erscheinung das Zeichen einer vollständigen Verdampfung ist. Es bleibt jetzt noch übrig, die Bedingungen festzustellen, unter welchen man eine totale Verflüssigung des Gasgemenges bewirken kann. Dieselbe hat bis jetzt nur unter der Bedingung realisirt werden können, dass das Gemenge sehr reich an condensirbaren Gasen ist, weil die Diffussion von Schichten mit zunehmender Dichte in capillaren Röhren ausserordentlich langsam ist. Da es nun aber unmöglich ist, in anderen Gefässen, als in cylindrischen mit sehr kleinem Durchmesser zu arbeiten, so musste eine Operationsweise gefunden werden, welche die Resultate unabhängig von jenem Umstande macht. Es genügt, um diesen Zweck zu erreichen, das Gemenge bei einer Temperatur zu comprimiren, welche hinreichend hoch ist, *dass selbst durch den stärksten Druck keine Verflüssigung bewirkt wird, und dann die Temperatur* in der Weise langsam zu erniedrigen, dass alle

Punkte der Capillarröhre, in der das Gemenge enthalten ist, zu gleicher Zeit diejenige Temperatur annehmen, bei welcher die Zustandsänderung eintritt. Das homogene Gasgemenge liefert dann ein homogenes Flüssigkeitsgemenge; jenes verhält sich wie ein durchaus gleichförmiges Gas, es zeigt einen kritischen Punkt, über welchem es seinen Gaszustand bebewahrt, und unterhalb welchem es sich condensirt. Diese Methode gestattete, Kohlensäure zu condensiren, welche reichliche Mengen von Sauerstoff, bez. Wasserstoff und Stickstoff enthielt. Die gemischten Flüssigkeiten bestehen dann aus einem Körper, dessen Eigenschaften unter den Versuchsbedingungen bekannt sind, und einen anderen Körper, welcher ebenfalls den flüssigen Zustand angenommen hat, obgleich seine Temperatur weit über derjenigen liegt, bei welcher er für sich den flüssigen Zustand annehmen kann.

Bevor die Vff. zu dem Studium solcher gemischter Flüssigkeiten übergingen, welche durch Condensation eines sogen. coërciblen mit einem sogen. permanenten Gase erhalten wurden, haben sie zuerst das Verhalten von Gemengen aus zwei condensirbaren Gasen untersucht, und zwar sowohl bei Temperaturen, bei denen beide als Flüssigkeiten bestehen können, und dann bei einer Temperatur, bei welcher nur das eine Gas fähig ist, sich zu condensiren. Von zahlreichen, nach dieser Richtung hin ausgeführten Versuchen citiren die Vff. nur einen mit Cyan und Kohlensäure, welches Gemenge bei gewissen Druckverhältnissen in vielen Beziehungen den Lösungen permanenter Gase in einem verflüssigten Gase gleicht. Es wurde constatirt, dass bei der Condensation eine Contraction von 0,01 p. c. erfolgt, wenn das Gemenge reich an Kohlensäure ist, dagegen eine Ausdehnung von 0,003 p. c., wenn es sehr arm an Kohlensäure ist. Die Volumänderungen des flüssigen Gemenges gehen also nicht über die Fehlergrenzen hinaus: sie lassen sich deshalb bei Versuchen, die zunächst nur eine erste Annäherung bezwecken, vernachlässigen, und man kann die Dichte der einen Flüssigkeit berechnen, wenn man die des Gemenges und die der anderen Flüssigkeit kennt. In der folgenden Tabelle sind die direct gemessenen Dichten der flüssigen Kohlensäure für sich und in dem Gemenge nebeneinander gestellt, um die Abweichung in den Bestimmungen beider Reihen zu Evidenz zu bringen; ferner finden sich die berechneten Dichten für diejenige Temperatur, bei welcher die flüssige Kohlensäure dem Punkte ihrer Zustandsänderung zu nahe ist, als dass man hätte versuchen können, Controlbestimmungen auszuführen.

Druck	Temperatur	Dichte der flüssigen Kohlensäure	Dichte der flüssigen Kohlensäure in dem Gemenge	Verminderung der Dichte für 1°
100 Atm.	−23°	1,092	1,046	0,0023
	0	0,984	0,991	0,0032
	30	—	0,893	0,0033
	33	—	0,883	
150 Atm.	−23	1,111	1,073	0,0028
	0	1,015	1,010	0,0030
	30	—	0,918	0,0030
	33	—	0,907	
0,20 Atm.	−23	1,126	1,095	0,0027
	0	1,039	1,033	0,0031
	30	—	0,940	0,0030
	33	—	0,931	

Die Tabelle enthält die Dichten, welche unter verschiedenem Drucke die flüssige Kohlensäure bei 33° haben würde, eine Temperatur, bei der sie nach den Untersuchungen von Andrews nicht in flüssigem Zustande existiren kann. Wird nun über 31° (dem kritischen Punkte der Kohlensäure) das flüssige Gemenge von Cyan und Kohlensäure in die Kategorie der Lösungen treten? Wird die Kohlensäure nicht in dem flüssigen Cyan gelöst sein? — Man weiss, das im Allgemeinen der gelöste Zustand eines Gases mit dem flüssigen Zustande desselben nur unvollkommen verglichen werden kann, weil die Verdampfungswärme eines flüssigen Gases sehr viel schwächer ist, als seine Lösungswärme (Berthelot, Mécanique chimique, **2.** S. 146). Man muss deshalb annehmen, dass bei der Lösung eines Gases in einer Flüssigkeit immer eine chemische Wirkung statt findet; wenn aber diese chemische Wirkung, gemessen durch die Differenz der Lösungs- und der Verdampfungswärme, gleich der Contractionswärme der beiden Körper im flüssigen Zustande ist, so ist die Vergleichung vollkommen und berechtigt. Dies ist wahrscheinlich für das

Flüssigkeitsgemenge, welches die Vff. studirt haben, der Fall, denn nichts deutet beim Erwärmen eines flüssigen Gemenges von Cyan und Kohlensäure darauf hin, dass man den Temperaturgrad überschritten hat, bei welchem die Kohlensäure für sich nicht mehr in flüssigem Zustande existiren kann. In der That nimmt die Dichte der flüssigen Kohlensäure in dem Gemenge regelmässig ab, wenn man dasselbe langsam bis zum kritischen Punkt und selbst bis über denselben hinaus erwärmt. Da demnach bei 31° eine brüske Volumänderung nicht eintritt, so ist man zu der Annahme berechtigt, dass bei Gegenwart von flüssigem Cyan die Kohlensäure ihren flüssigen Zustand auch oberhalb ihres kritischen Punktes behaupten kann. Das Gemenge von Kohlensäure und Cyan kann als der Typus solcher Flüssigkeitsgemenge, welche die Vff. zu studiren beabsichtigen, angesehen werden. Wenn die Dichte der flüssigen Kohlensäure unbekannt wäre, so wäre es hiernach möglich, sie aus der Dichte des Flüssigkeitsgemenges zu berechnen. Deshalb ist man auch ferner berechtigt, die Dichte eines weniger leicht zu verflüssigenden Gases zu berechnen, wenn man seinen Inhalt in einem geeigneten Gemenge studirt. Die Versuche, welche die Vff. ausgeführt haben, um die Dichte des flüssigen Sauerstoffs, Stickstoffs und Wasserstoffs zu berechnen, werden der Gegenstand einer späteren Mittheilung sein. (C. r. **92**. 901—904. [11.*] April.)

N. Sluginoff, *Theorie der Elektrolyse.* Vf. entwickelt eine mechanische, auf dem Gesetze der Erhaltung der Energie und auf der Thermochemie basirende Theorie der Elektrolyse. Es soll dadurch der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie der elektrischen Bewegung und der potentialen chemischen Energie gezeigt werden. Die umfassende Arbeit gestattet keinen gedrängten Auszug. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. II. 1—55. Januar.)

J. W. Brühl, Ueber die *optischen Untersuchungen des Herrn Janowsky.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 1306—10. 27. Juni. [April.] Lemberg.)

A. Paalzow und **H. W. Vogel,** Ueber das *Sauerstoffspectrum.* (Wied. Ann. **13**. 336—38. 1. Juni. [23. März.] Berlin.)

Carl Vierordt, Die *Photometrie der Fraunhofer'schen Linien.* (Wied. Ann. **13**. 338—46. 1. Juni. [April.] Tübingen.)

G. D. Liveing und **J. Dewar,** Ueber das *Spectrum des Magnesiums unter verschiedenen Umständen.* (Chem. N. **43**. 271—73. 17. Juni. [12. Mai.] London, Roy. Soc.)

W. N. Hartley, Ueber die *ultravioletten Emissionsspectren verschiedener Elemente.* Durch die Beobachtung der Photographien dieser Spectren gelangte Vf. zu folgenden Resultaten: Die ultravioletten Spectren sind verhältnissmässig frei von Luftlinien. In dem ultravioletten Theile finden sich die wichtigsten Gruppen der Metalllinien. (Chem. N. **43**. 289. 24. [16.] Juni. London, Chem. Soc.)

N. Lockyer, Ueber die *Eisenlinien im Sonnenspectrum.* (C. r. **92**. 904—10. [11.*] April.)

2. Allgemeine Chemie.

A. Horstmann, Ueber die *Anwendungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 1242—50. 13. Juni. [24. Mai.] Heidelberg.)

K. Heumann, Ueber die *entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 1250—53. 13. Juni. [25. Mai.] Zürich.)

André, Ueber die *Bildungswärme des Calciumoxychlorides.* Diese Verbindung wurde im krystallisirten Zustande erhalten, indem man nach den Angaben von H. Rose eine Lösung von Chlorcalcium mit gelöschtem Kalke zum Sieden erhitzte. Beim Abkühlen schieden sich lange Nadeln aus, welche weder durch Alkohol, noch durch Wasser gereinigt werden konnten, da sie durch beide zersetzt werden. H. Rose giebt ihr die Formel CaCl,2CaO,15HO. Ditte, welcher neuerlich das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen hat, in Bezug auf die Beständigkeit derselben in einer Lösung von Chlorcalcium, giebt ihr die Formel CaCl,3CaO,16HO. Vf. nimmt die letztere Formel an; die leichte Veränderlichkeit des Productes durch Kohlensäure und Feuchtigkeit steht einer grossen analytischen Genauigkeit hindernd im Wege. Vf. hat die Bildungswärme des krystallisirten Calciumoxychlorides gemessen, indem er es in verdünnter Salzsäure ($^1/_4$ Aeq. = 1 l) auflöste.

Hierbei ergab sich:

3HCl + 3CaO entwickelt . . . . +6,9 cal
CaCl + nHO „ . . . . +8,7 „

Aus der Summe dieser beiden Zahlen unter Abzug der Lösungswärme

CaCl,3CaO,16HO + 3HCl = ... +31,897 cal

erhält man für die Verbindungswärme, ausgehend von dem Chlorcalcium und dem Kalk (beide fest):

CaCl + 3CaO + 16HO entwickelt . . . +46,003 cal (Wasser flüssig); +34,563 cal (Wasser fest).

Es wurde hierauf der Körper im Vacuum getrocknet, wobei er 40,9 p. c. seines Gewichtes verlor, was der Formel CaCl,3CaO,3HO entspricht. Die Bildungswärme wurde wie vorher gemessen:

3HCl + 3CaO entwickelt	+ 6,9 cal
CaCl + nHO „	+ 8,7 „
CaCl,3CaO,3HO + 3HCl entw.	+48,87 cal.

Hieraus berechnet sich die Verbindungswärme:

CaCl + 3CaO + 3HO entwickelt . . . +28,83 cal (Wasser flüssig); +26,685 cal (Wasser fest).

Es wurde hierauf ein Aequivalent wasserfreies Chlorcalcium mit 1, resp. 2 und 3 Aeq. Kalk geschmolzen; die hierbei entstehenden Producte sind äusserst hygroskopisch und schwer zu pulverisiren. Die Bildungswärme ist die folgende:

CaCl + CaO entwickelt	+ 3,652 cal
CaCl,2CaO + 2HCl entw.	+49,763 „

Hieraus ergiebt sich:

CaCl + 2CaO entwickelt	+ 4,937 cal
CaCl + 3CaO „	+ 4,103 „ .

Die Zahlen, welche die Verbindungswärmen dieser drei letzten wasserfreien Verbindungen ausdrücken, stehen einander sehr nahe und sind vielleicht identisch. Es berechnet sich hieraus, dass bei der Verbindung von Wasser mit Calciumoxychlorid folgende Wärmemengen entwickelt werden:

CaCl,3CaO + 3HO (Wasser fest)	+23,6 cal
CaCl,3CaO + 16HO (fest)	+30,46 „
CaCl,3CaO,3HO + 13HO (fest)	+ 7,88 „ .

Der letztere Werth übersteigt die Hydratationswärme des Chlorcalciums, wodurch sich die Bildung von Oxychlorid bei Gegenwart von Wasser erklärt. (C. r. **92.** 1452 bis 1454. [20.*] Juni.)

Joannis, Thermische Untersuchungen über die *Cyanide des Strontiums, Calciums und Zinks. Cyanstrontium.* Dieses wurde durch Einwirkung von Strontianhydrat auf Cyanwasserstoff erhalten. Die Lösung hinterliess beim Verdampfen im Vacuum weisse Krystalle, die dem orthorhombischen Systeme angehörten und die Zusammensetzung SrCy, 4HO hatten. Im wasserfreien Zustande konnte das Salz nicht erhalten werden, denn das Hydrat zersetzte sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoff. Die Lösungswärme des Hydrats bei 8° in $100H_2O_2$ wurde gleich —2,07 cal gefunden. Die Bildungswärme des gelösten Cyanstrontiums aus gelöstem Strontian und gelöster Cyanwasserstoffsäure ist gleich + 3,135 cal. Man hat demnach:

Cy(Gas) + Sr + Wasser = SrCy (gelöst) . . . +60,8 cal

Cyancalcium. Dieses Salz konnte nur im gelösten Zustande erhalten werden, indem man Kalk auf Cyanwasserstoffsäure einwirken liess. Bei 7° wurde gefunden:

CaO (gelöst) + HCy (gelöst) = CaCy (gelöst) . .	+ 3,22 cal
Ca + Cy(Gas) = CaCy (gelöst).	+57,67 cal.

Aber die concentrirte Lösung bräunt sich und verändert sich während des Abdampfens im Vacuum über Schwefelsäure. Der Rückstand löst sich dann nicht wieder im Wasser. Er enthält Kalk und wechselnde Mengen von Cyan. Nach einer gewissen Zeit ist letzteres ganz verschwunden. Die Masse enthält dann Ulminsubstanzen und entwickelt, sich selbst überlassen, Ammoniak. Verdampft man die Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure und Natron, um die Cyanwasserstoffsäure zu absorbiren, so gelingt es, die Fällung der Substanz zu verhüten, und auf diese Weise konnte der Vf. eine weisse, in kleinen Schüppchen krystallisirte Verbindung erhalten. Aber dieser Körper ist kein Cyanid, sondern ein Oxycyanid von der Formel 3CaO, CaCy + 15HO, entspricht also in seiner Zusammensetzung ganz dem Calciumoxychlorid 3CaO, CaCl + 15HO. Die Verbindung wird durch

Wasser in Kalk und Cyancalcium zersetzt. Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure ergab sie:

Aus gelöstem Kalke und gelöstem Cyanide . + 5,78 cal } Wasser
Aus festem Kalkhydrate und gelöstem Cyanide . +11,93 „ } flüssig

bei 15°. Die Bildung des Calciumoxycyanides bietet ein neues Beispiel der Gleichgewichtszustände dar, welche sich in Lösungen herstellen, die schwache Säuren enthalten, und infolge deren die freie Säure zugleich mit der freien Base und einem Theile des nicht zersetzten Salzes oder einem löslichen oder unlöslichen basischen Salze existiren kann. Durch die Einwirkung von Alkohol auf Lösungen des Calciumcyanids und Strontiumcyanids wird dies weiter bestätigt. Aus diesen Lösungen wird durch Alkohol nicht Cyanid, sondern Oxyhydrat in kleinen Mengen gefällt.

Cyanzink. Dasselbe wurde durch Fällen von Zinkacetat durch Cyanwasserstoffsäure dargestellt; es ist in Wasser und in Cyanwasserstoffsäure löslich, ebenso, aber in geringen Mengen (4 g pro Liter), in einer concentrirten Lösung von Zinkacetat und (2 g pro Liter) in einer concentrirten Lösung von Zinksulfat. Es löst sich ferner in den verdünnten Lösungen dieser Salze. Infolge dieses Verhaltens gelang es, das Zinkcyanid krystallisirt zu erhalten. Schichtet man in einem Gefässe eine concentrirte Lösung von Zinkacetat, Wasser und Cyanwasserstoffsäure übereinander, so mischen sich diese Flüssigkeiten allmälig durch Diffussion, und hierdurch entsteht das krystallisirte Cyanid. Die Krystalle sind orthorhombisch. Sie lösen sich leicht in verdünnten Säuren; hierdurch konnte ihre Bildungswärme bestimmt werden. Die Lösung von 1 Aeq. Cyanzink in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt bei 12° + 1,70 cal. Hieraus berechnet sich:

$Zn + Cy\ (Gas) = ZnCy$ . . . . +28,5 cal
$Zn + C_2 + N = ZnC_2N$ . . . . −8,8 „.

Durch Fällung eines Zinksalzes mittels Cyanwasserstoffsäure oder Cyankalium konnte die Bildungswärme nicht bestimmt werden, weil die Fällung nicht vollständig ist. (C. r. **92.** 1417—24. 20. [13.*] Juni.)

J. Ogier, *Thermochemische Untersuchungen* über die *Chloride, Bromide und Jodide des Schwefels.* Vf. erhielt folgende Resultate:

	Feste Verbindung	Flüssige Verbindung	Gasförmige Verbindung
S_2 + Cl Gas	—	+8,8 cal	+5,5 cal
S_2 + Br Gas	—	+5,0	—
S_2 + Br flüssig	—	+1,0	—
S_2 + Br fest	—	+0,9	—
S_2 + J Gas	+5,4 cal	—	—
S_2 + J fest	+0,0	—	—

(C. r. **92.** 922—24. [11.*] April.)

Berthelot, *Verbrennungs- und Bildungswärme der wichtigsten Kohlenwasserstoffe.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 176—88. Juni; C.-Bl. 1880. 497.)

Berthelot, Ueber die *reciproken Verdrängungen der Halogene.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 102—10. Juni; C.-Bl. 1880. 338.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanide.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 252—69. Juni; C.-Bl. 1880. 581.)

Berthelot, *Thermische Untersuchungen* über die *organischen Basen.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 243—52. Juni; C.-Bl. 1880. 582.)

Berthelot, *Thermische Bildung der pyrogenen Kohlenwasserstoffe.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 241—43. Juni; C.-Bl. 1881. 288.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Methyls und seine Beziehungen zu der Methyl- und Aethylreihe.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 229—41. Juni; C.-Bl. 1880. 803.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme der Haloidäther.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 214—25. Juni; C.-Bl. 1880. 801.)

Berthelot, Ueber die *Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffes.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 209—14. Juni; C.-Bl. 1880. 801.)

Berthelot und **Ogier,** *Untersuchungen* über die *Ameisenäther.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 201—9. Juni; C.-Bl. 1881. 338.)

Berthelot und **Ogier,** Ueber die *Bildungswärme des Aldehyds und des Dimethylals.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 199—201. Juni; C.-Bl. 1881. 344.)

Berthelot und **Ogier**, Ueber die *Bildungswärme des Diallyls.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 197—99. Juni; C.-Bl. 1881. 344.)

Berthelot und **Ogier**, Untersuchungen über die Isomerie: *Benzol und Dipropargyl.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 188—97. Juni; C.-Bl. 1881. 1.)

Berthelot, *Messung der Verbrennungswärme der Gase durch Detonation.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 160—76. Juni; C.-Bl. 1880. 778.)

A. Ditte, *Einwirkung von Bleioxyd auf alkalische Jodide.* Bleioxyd wird durch eine Lösung von Jodkalium direct angegriffen und in ein Oxyjodid, 2(PbJ,PbO)HO, verwandelt, welches man sehr gut krystallisirt erhalten kann. Diese Reaction steht im Einklange mit den Gesetzen der Thermochemie, denn in der Gleichung:

$$\text{PbOHO (fest)} + \text{KJ (gelöst)} = \text{KOHO (gelöst)} + \text{PbJ fest}$$

entspricht die linke Seite einer Wärmetönung von 26,7 cal + 74,7 cal = 101,4 cal; die rechte Seite einer solchen von 82,3 cal + 21 cal = 103,3 cal (Berthelot, Mécanique chim. **1.** 376—380). Die Reaction wird also eintreten infolge des Princips der grössten Arbeit, und dies um so leichter, als sich nicht allein Bleijodid, sondern auch Bleioxyjodid bildet, dessen Bildung ohne Zweifel exothermisch ist in Anbetracht seiner grossen Stabilität. Allein die Reaction ist nicht vollständig, es bleibt immer ein Rest von alkalischem Jodid in Lösung, wie gross auch die Menge des angewendeten Bleioxydes sein mag, denn das Kali, welches sich bildet, ist fähig, seinerseits das Bleijodid zu zersetzen und damit Oxyjodid zu geben; dies lässt sich direct constatiren, und andererseits entspricht das System KOHO (gelöst) + 2 PbJ (fest) einer Wärmetönung von 82,3 cal + 42 cal = 124,3 cal, und das System KJ (gelöst) + PbJ, PbO, HO (fest) einer solchen von 74,7 cal + 26,7 cal + 21 cal = 122,4 cal, wozu man noch die Bildungswärme des Oxyjodids zu addiren hat. Es genügt, dass letztere gleich 1,9 cal ist, um das zweite System zur Entstehung zu bringen. Hiernach geht in derselben Lösung Folgendes vor: 1. Zersetzung des Bleioxydes durch Jodkalium unter Bildung von Kali und Bleioxyjodid zum Theil dissociirt; 2. Zersetzung von Jodblei durch Kali unter Bildung von Bleioxyd und alkalischem Jodid. Diese beiden umgekehrten Reactionen bewirken ein bestimmtes Gleichgewicht, und es lässt sich zeigen, dass bei einer gegebenen und constanten Temperatur zahlreiche Verhältnisse zwischen Jodkalium und Kali existiren, welche im Stande sind, sich gegenüber dem Bleioxyde und dem Bleijodide das Gleichgewicht zu halten. Nimmt man diese entsprechenden Mengen als Coordinaten an, so bilden ihre Endpunkte eine vollkommen regelmässige Curve, welche das Phänomen bei der betreffenden Versuchstemperatur darstellt. Jede Reaction hört innerhalb der Flüssigkeit auf, sobald darin solche Gewichtsmengen von Kali und Jodkalium enthalten sind, welche einem Punkte dieser Curve entsprechen, und wenn man das Gleichgewicht, nachdem es sich hergestellt hat, durch Zusatz von Kali oder von Jodkalium unterbricht, so tritt eine neue Zersetzung von Bleijodid, resp. von Bleioxyd ein, bis die Mengen des Jodkaliums und des freien Kali einem anderen Punkte der Gleichgewichtscurve entsprechen; alsdann hört abermals jede Reaction auf, und das neue Gleichgewicht dauert so lange, als sich die Umstände, unter denen es sich hergestellt hat, nicht ändern.

So werden die Dinge sich verhalten, so lange die relativen Mengen des Kali und des Jodkaliums nicht sehr beträchtlich von denen abweichen, welche demselben Punkte der Curve entsprechen; aber wenn das Kali in grossem Ueberschusse ist, so wird das Bleioxyjodid PbJ,PbO unter Bildung eines neuen krystallisirten Oxyjodides, PbJ,5PbO,7HO, zersetzt werden, welches unter gewissen, näher anzugebenden Bedingungen entsteht. Sobald die Bildung möglich ist, wird der Vorgang ebenso sein, wie oben angegeben, nur mit dem Unterschiede, dass gerade dieses Oxyjodid entsteht, und dass immer bei derselben Temperatur dasjenige Gewicht Kali, welches fähig ist, die Wirkung eines gegebenen Gewichtes Jodkalium aufzuheben, grösser ist als dasjenige, welches denselben Effect in verdünnteren Lösungen, in denen nur das Oxyjodid, PbJ,PbO, entstehen kann, hervorbringt.

Die beschriebenen Reactionen gehen in einem geschlossenen Gefässe von statten; arbeitet man bei Berührung mit Luft, so verhält sich alles anders: das Bleioxyd und das Kali werden von der atmosphärischen Kohlensäure alterirt, und die Carbonate, welche dabei entstehen, nehmen an der Reaction Theil. Das Bleicarbonat wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Jodkalium nicht angegriffen, wenn dies im Ueberschusse ist; lässt man aber freie Kohlensäure zutreten, welche das Carbonat löst, so wird letzteres bald in weisse Nadeln von Kaliumbleijodid, PbJ,KJ,4HO, umgewandelt. In der That hat man:

$$\text{CO}_2\text{PbO,HO (fest)} + \text{KJ (gelöst)} + \text{CO}_2 \text{ (gelöst)} = 2\text{CO}_2\text{KOHO (gelöst)} + \text{PbJ (fest).}$$

Dem ersten Systeme entsprechen 245,2 cal, dem zweiten 248,4 cal (l. c. **1.** 373. 377. 384. 390. 536); die Bildung von Bleijodid tritt daher nothwendig ein, und zwar um so

leichter, als das gebildete Jodid sich mit dem Jodkalium zu $PbJ,KJ,4HO$ verbindet, dessen Bildungswärme man zu dem zweiten Systeme addiren muss.

Wendet man nicht das Jodkalium, sondern das Bleisalz im Ueberschusse an, so bilden sich zuerst Krystalle von Bleijodid; aber bald hört die Reaction auf, denn es entsteht Kaliumdicarbonat, welches im Stande ist, das Bleijodid in Carbonat umzuwandeln unter Bildung von alkalischem Jodid, und zwar in Gemässheit des Gesetzes des Principes der grössten Arbeit. In der That entspricht das System

$$2CO_2KO,HO \text{ gelöst} + 2PbJ \text{ fest}$$

einer Wärmeentwickelung von 269,4 cal, während das System

$$2(CO_2PbO,HO) \text{ fest} + 2KJ \text{ gelöst } 387{,}8 \text{ cal}$$

entwickelt. In der Flüssigkeit, welche die Carbonate des Bleies und des Kaliums, die Jodide des Bleies und Kaliums und Kohlensäure enthält, sind demnach noch zwei umgekehrte Reactionen möglich: Zersetzung von Jodkalium durch Bleicarbonat und Zerstörung des Bleijodides durch das Kaliumdicarbonat. Hierdurch bildet sich nothwendig ein bestimmtes Gleichgewicht. Man kann die Bedingungen dieses Gleichgewichtes durch zwei verschiedene Methoden studiren, welche sich gegenseitig controliren, und man findet auf diese Weise, dass bei einer gegebeuen Temperatur zahlreiche Verhältnisse zwischen Jodkalium und Kaliumdicarbonat existiren, welche sich gegenüber dem Jodid und dem Carbonat des Bleies das Gleichgewicht halten. Alles, was oben über die für eine bestimmte Temperatur geltende Curve gesagt ist, lässt sich auch auf diesen Fall anwenden.

Man sieht hiernach ein, dass man unter den genannten Versuchsbedingungen Kaliumcarbonate, Bleicarbonate und Jodkalium zusammenbringt, Bleijodid entweder entstehen oder nicht entstehen kann, alles nach Maassgabe der relativen Mengen dieser Substanzen, welche in der Flüssigkeit enthalten sind. Ferner, wenn Bleijodid entstehen kann, so kann dasselbe entweder bestehen bleiben oder sich in das Doppeljodid PbJ,KJ umwandeln, je nach den Mengen des Jodkaliums, denen es in der Lösung begegnet. Endlich, wenn man anstatt eines Ueberschusses von Jodkalium einen Rest von unverändertem Bleicarbonat in der Lösung hat, so kann man die Bildung eines Doppelsalzes, PbJ,CO_2PbO, beobachten, welches dem Phosgenit, $PbJCl,CO_2PbO$, entspricht. Kurz, je nach den relativen Mengen von Jodblei und Bleicarbonat, welche nicht zersetzt und nicht verbunden bleiben, erhält man nicht homogene Gemische nach veränderlichen Proportionen der verschiedenen Verbindungen, welche oben genannt sind. In allen Fällen führt ein Ueberschuss von Kaliumcarbonat zu Bleicarbonat, und ein Ueberschuss von Jodkalium zu dem Doppeljodid $PbJ,KJ,4HO$.

Hiernach sieht man, zu welchen complexen Erscheinungen die Einwirkung von Bleioxyd auf Jodkalium Veranlassung geben kann, wenn beide in Berührung mit Luft sind; Jodnatrium verhält sich in ganz gleicher Weise. Die Kenntniss dieser Reactionen wird zur Analyse noch verwickelterer Erscheinungen führen, über die der Vf. in einer nächsten Abhandlung berichten wird. (C. r. **92**. 1454—57. [20.*] Juni.)

3. Anorganische Chemie.

Helbig, Vorlesungsversuch über *Einwirkung von Ozon auf Schwefelwasserstoff und Ammoniak.* Etwas übermangansaures Kali wird in eine U-Röhre gebracht und Schwefelsäure darauf gegossen, so dass das Salz nicht ganz davon bedeckt ist und die Röhre für einen Gasstrom noch durchlässig bleibt. Leitet man langsam Schwefelwasserstoff ein, so zeigt sich alsbald eine Verbrennung unter lebhafter Lichtentwickelung mit Abscheidung von Schwefel und Mangansuperoxyd. In ähnlicher Weise verhält sich Ammoniak. Hierzu verbindet der Vf. die U-Röhre durch ein zweimal gebogenes Glasrohr mit einer zweiten, in welcher durch Einwirkung von Natron auf Salmiak Ammoniak erzeugt wird. (Rep. anal. Chem. **1**. 148. Mitte Mai. Dresden.)

G. S. Johnson, Ueber die *Synthese von Ammoniak.* III. Mittheilung. Die Arbeit ist eine Antwort auf die Kritik von L. Wright der früheren Mittheilungen des Vf's. (S. 292). Wright zeigte, dass der vom Vf. angewendete Stickstoff nicht rein war, sondern Stickoxyd enthielt, und dass das Ammoniak hieraus entstanden ist. Der Vf. giebt an, dass er zur Reinigung seines Stickstoffes von Stickoxyd nicht eine saure Lösung von Eisensulfat, sondern mit Eisenoxydulhydrat imprägnirten Bimsstein angewendet habe. Er hat seine Versuche noch einmal wiederholt und den Stickstoff sorgfältig auf NO geprüft, indem er ihn mit Luft mischte und durch eine Jodkaliumstärke-Lösung leitete. Obwohl hierbei keine Blaufärbung beobachtet werden konnte, so gab dieser reine Stickstoff, mit Wasserstoff gemischt, dennoch Ammoniak. Andere Versuche wurden mit Stickstoff ausgeführt, welcher dadurch gereinigt worden war, dass man ihn mit Luft mischte und

nige Stunden lang über einer verdünnten Lösung von Alkali stehen liess. Auch dieser Stickstoff gab Ammoniak, sobald er, mit Wasserstoff gemischt, über Platinschwamm geleitet wurde. Der Vf. fand, dass, wenn reiner Stickstoff vor der Mischung mit Wasserstoff über erhitzten Asbest geleitet wird, dann bei Gegenwart von Wasserstoff und Platinschwamm kein Ammoniak mehr entsteht. So lange der Asbest heiss ist, entsteht kein Ammoniak, sobald er aber sich abgekühlt hat, lässt sich mittels des NESSLER'schen Reagens wieder Ammoniak nachweisen. Der Vf. gelangt zu der Annahme, dass eine ähnliche active allotropische Modification des Stickstoffes existiren muss wie das Ozon, und hofft dies noch weiter zu bestätigen. (Chem. N. **43.** 288. 24. [16.] Juni. London, Chem. Soc.)

Ira Remsen, *Einwirkung von fein vertheiltem Eisen auf Stickstoff.* Vf. theilt Versuche mit, aus denen hervorgeht, dass, wenn fein vertheiltes Eisen (ferrum hydrogenio reductum) mit gewissen stickstofffreien organischen Substanzen zugleich mit metallischem Natrium in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt wird, mit Leichtigkeit ein Cyanid entsteht. (Amer. Chem. Journ. **3.** 134—38. Mai.)

P. Schützenberger und **A. Colson,** Ueber das *Silicium.* Wird krystallisirtes Silicium in einer Atmosphäre von Kohlensäure zur beginnenden Rothgluth erhitzt, so absorbirt es dieses Gas rasch. Der Versuch wurde in einer Porcellanröhre ausgeführt. Erneuert man die Kohlensäure, sobald sie absorbirt ist, so findet man das Silicium von einer grünlichweissen Masse bedeckt, welche noch etwas Silicium enthält. Man kann letzteres leicht durch Digestion des pulverförmigen Productes mit einer mässig concentrirten siedenden Kalilauge beseitigen. Der Rückstand wird durch Fluorwasserstoffsäure, welche das Silicium löst, theilweise angegriffen; ein erheblicher Theil aber widersteht dieser Einwirkung und bildet nach dem Waschen und Trocknen ein grünliches Pulver, welches weder von siedenden Alkalilösungen, noch von Säuren, die Fluorwasserstoffsäure eingeschlossen, angegriffen wird. Beim Erhitzen in einem Sauerstoffstrome verändert sich dieser Körper fast gar nicht und giebt höchstens 2—3 p. c. Kohlensäure ab. Durch Erhitzen mit Bleiglätte oder einem Gemenge von Bleichromat und Bleiglätte zur beginnenden Rothgluth tritt lebhaftes Erglühen ein, und zu gleicher Zeit entwickeln sich reichliche Mengen von Kohlensäure. Dieser letztere Versuch zeigt, dass der Körper ein Carburet ist, obwohl er bei der directen Verbrennung nur geringe Spuren von Kohlensäure liefert. Die Bestimmung des Kohlenstoffes wurde wie bei einer organischen Analyse ausgeführt, indem man statt Kupferoxyd ein Gemenge von 2 Thln. Bleichromat und 1 Thl. Bleiglätte anwendete. In einem anderen Antheile der Substanz wurde das Silicium durch Schmelzen mit Kali in Kieselsäure umgewandelt und als solche bestimmt. Aus den hierdurch gefundenen Zahlen berechnet sich die Formel $(SiCO)_n$, und die Bildung des Productes lässt sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$Si_3 + 2CO_2 = SiO_2 + 2SiCO.$$

Derselbe Körper oder eine analoge Verbindung bildet sich, obgleich viel langsamer, bei einer höheren Temperatur durch directe Vereinigung von Silicium und Kohlenoxyd.

Dieses unerwartete Resultat, welches die Existenz eines 21,4 p. c. Kohlenstoff enthaltenden Körpers zeigt, der von Sauerstoff bei Rothglühhitze nicht merklich angegriffen wird, führt naturgemäss zu der Idee, dass das Product, welches WÖHLER erhielt, indem er Silicium innerhalb einer Umgebung von Kohlenstoff glühte, und das man bisher für *Stickstoffsilicium* gehalten hat, möglichenfalls auch Kohlenstoff enthalten könne; wenigstens zeigt es ein dem oben beschriebenen Körper ganz ähnliches Verhalten (**59.** 570). Die Wiederholung dieses Versuches ergab in der That ein Product, dessen Zusammensetzung nach der Analyse Si_2C_2N war. Diese beiden Verbindungen, $Si_2C_2O_2$ und Si_2C_2N, gestatten die Annahme eines vieratomigen Radicals, *Carbosilicium*, Si_2C_2, welches, wie der Kohlenstoff, ein Dioxyd und ein Nitrit bildet, vergleichbar den Verbindungen CO_2 und CN. Das Nitrit entsteht stets, wenn man krystallisirtes Silicium in Berührung mit Kohle oder einem kohlenstoffhaltigen Körper in einer Stickstoffatmosphäre oder auch Silicium in einem Strome von Cyangas erhitzt. Man braucht z. B., um es zu erhalten, das Silicium nur in einem Schiffchen von Retortenkohle in einer Porcellanröhre zu erhitzen, durch welche man einen Strom von Stickstoff leitet.

Wird krystallisirtes Silicium in einem Porcellanschiffchen in einer doppelt glasirten Porcellanröhre zur Weissgluth erhitzt und ein Strom von reinem Stickstoffe durch die Röhre geleitet, so wird letzterer absorbirt, und das Silicium verwandelt sich in eine weisse Masse, welche, durch Kalilauge von dem überschüssigen Silicium befreit, in Fluorwasserstoffsäure theilweise löslich ist; die Lösung enthält Ammoniak; der unlösliche Rückstand giebt, mit einem Gemenge von Bleichromat und Bleiglätte verbrannt, freien Stickstoff in einer Menge, welche der Formel Si_2N_3 entspricht.

Glüht man das Product der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Chlorsilicium in einem Wasserstoffstrome, so erhält man ein weisses Pulver, welches 24 p. c.

ıthält und die Zusammensetzung $Si_5N_6Cl_2$ hat. Wird dieses Pulver in Ammo-
zur Rothgluth erhitzt, so giebt es sein ganzes Chlor in Form von Salzsäure ab,
terlässt einen Rückstand, dessen Zusammensetzung ziemlich genau der Formel
ıtspricht; es enthält aber auch noch nachweisbare Mengen von Wasserstoff, und
ch in alkalischen Lösungen unter Entwickelung seines Stickstoffes in Form von
iak, sowie auch in Fluorwasserstoffsäure löst, kann es nicht mit dem bei hoher
ıtur direct erhaltenen Nitrit Si_2N_3 identificirt werden. Nach der Art seiner Bil-
uss ihm die Formel Si_2N_3H, dem direct erhaltenen Nitrit $2(Si_2N_3)$ zukommen.
ı würde hiernach haben:

$$5SiCl_4 + 24NH_3 = 18(ClHNH_3) + Si_5Cl_2N_6$$
$$2(Si_5Cl_2N_6) + 7NH_3 = 4(NH_4Cl) + 5Si_2N_3H.$$

rnach würde ein einatomiges Radical Si_2N_2 existiren, dessen Wasserstoffverbindung
der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorcalcium bildet. Die Verbindung
kann vielleicht als $SiCl_2 < {Si_2N_3 \atop Si_2N_3}$ betrachtet werden. (C. r. **92**. 1508 — 11.
ıni.)

M. Raoult, Ueber die *basischen Calciumcarbonate.* Der Vf. glühte 200 g islän-
Kalkspaths in einer Platinschale bei lebhafter Rothglühhitze in einem Muffelofen und
den Glührückstand nach Vertreibung aller Kohlensäure mittels einer Alkohol-
ıuf beginnende Rothgluth, während er durch einen darüber gestürzten Trichter
trocknete Kohlensäure zuführte. Sobald letztere in reichlicher Menge vorhanden
ırde sie von dem Kalk in der Platinschale sehr energisch absorbirt, und die Masse
rasch glühend. Nach Verlauf von einer halben Stunde hörte die Schale, obgleich
ıpe fortfuhr zu brennen, auf zu glühen und gelangte wieder zu ihrer ursprüng-
Temperatur. Die Schale wurde hierauf nach dem Erkalten gewogen. Der Kalk
rie sich aus dieser Gewichtsbestimmung ergab, fast genau die Hälfte der Kohlen-
ıfgenommen, welche er vorher im Zustande von Kalkspath besass, und zwar hatten
sseren Stücke genau dieselbe Zusammensetzung wie die kleinen. Da alle Sub-
vollkommen rein waren, so fand sich keine Spur von Salzsäure, Schwefelsäure
ieselsäure darin. Das auf diese Weise entstandene Product nennt Vf. *zweibasi-
alciumcarbonat.* Seine Existenz wurde bereits in einer früheren Mittheilung (S. 178)
ıdigt; es unterscheidet sich von einem blossen Gemenge von Kalk und neutralem
ıt durch folgendes Verhalten: an feuchter Luft löscht es sich nicht, in trocknem,
tem Wasserdampfe von 200° bleibt es unverändert; zu feinstem Pulver zerrieben
t etwas Wasser angerührt, erhärtet es in weniger als einer halben Stunde wie hy-
her Kalk, und ohne sich in wahrnehmbarer Weise zu erhitzen. Die Erhärtung
n einer mit Wasserdampf gesättigten und kohlensäurefreien Atmosphäre ebenso
rie an gewöhnlicher Luft; ebenso unter Wasser. Man kann in dieser Weise Ab-
von Münzen etc. herstellen wie mit gebranntem Gyps. Dieselben sind aber härter
ere.

s wasserhaltige Product hat die Formel $(CaO)_2,CO_2,HO$. Wird es zu Pulver
n und mit Wasser gewaschen, so verliert es allmälig seinen ganzen Kalk. Wird
serhaltige, zweibasische Carbonat bei beginnender Rothglühhitze eine Stunde lang
so verliert es sein ganzes Wasser, und von diesem Momente an verhält es sich
einfaches Gemenge von Kalk und neutralem Carbonat, denn wenn man es nach
ılvern mit Wasser anrührt, so erhitzt es sich ausserordentlich und bildet einen
elcher an freier Luft unverändert bleibt.

r Vf. hat in einem Platincalorimeter 5 g des basischen Calciumcarbonates und 5 g
emenges von Kalk und neutralem Carbonat und der gleichen procentigen Zu-
ısetzung wie jenes in 500 ccm halb normaler Salpetersäure gelöst. Ferner wurden
n Versuche mit den gleichen Gewichtsmengen der wasserhaltigen Substanzen ge-
und hierbei ergaben sich bei 21° folgende Resultate:

$(CaO)_2,CO_2$	27,21 cal
$CaO,CO_2 + CaO$	27,18 „
$(CaO)_2,CO_2,HO$	19,56 „
$CaO,CO_2 + CaO,HO$	19,62 „.

f Grund der von Berthelot aufgestellten Principien führen diese Zahlen zu fol-
Schlüssen: 1. Die Umwandlung des zweibasischen Calciumcarbonates in ein Ge-
von Kalk und neutralem Carbonat ist von keinem thermischen Effect begleitet.
Hydratation des zweibasischen Calciumcarbonates und die eines einfachen Ge-
von Kalk und neutralem Carbonat zu gleichen Aequivalenten entwickeln beide
die gleiche Menge von Wärme.

Wärmemenge, welche nach der obigen Tabelle der Auflösung des wasserhaltigen,

basi es entspricht, wird erst nach einer viertägigen Hydratation erreicht. Vor hält man ein höheres Resultat, woraus folgt, dass die Hydratation des basischen nates mit ausserordentlicher Langsamkeit von statten geht. Die Hydratation eines Gemenges von Kalk und neutralem Carbonat dagegen vollendet sich in wenigen Augenblicken.

Ein basisches Calciumcarbonat, welches etwa 3 Aeq. Kalk auf 2 Aeq. Kohlensäure enthält, wurde erhalten, indem man in einer Platinschale bei gewöhnlichem Luftdruck geglühten Kalkspath in reiner Kohlensäure erhitzte. Diese Verbindung verhält sich ganz analog der vorigen. Nach vollständiger Hydratation entspricht sie der Formel $3CaO, 2CO_2, HO$; zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben und mit Wasser angerührt, erstarrt sie wie jene. Die Eigenschaft, bei Berührung mit Wasser zu erhärten, zeigen übrigens alle basischen Carbonate, welche man erhält, wenn man irgend einen Kalk, rein oder nicht rein, in Kohlensäure erhitzt, und hierdurch hauptsächlich sind die Verbindungen dieser Art charakterisirt. (C. r. **92.** 1457—59. [20.*] Juni.)

Studie über Energie producirende chemische Processe,

von

F. Wald.

Es ist bekannt, dass eine Reihe chemischer, mit grosser Energieproduction verbundener Processe erst unter dem Einflusse äusserer Einwirkungen, z. B. der Temperaturerhöhung, des Lichtes etc., stattfinden kann; es genügt also gewöhnlich die chemische Affinität allein nicht, um einen chemischen Vorgang zu Stande zu bringen.

Zur Erklärung dieser Thatsache pflegt man anzunehmen, dass die Aetherhüllen der Moleküle die hinreichende Näherung der Atome verhindern und dadurch unter normalen Umständen gewisse chemische Processe unmöglich machen.

Es ist immerhin bedenklich, den Aetherhüllen eine so grosse Widerstandsfähigkeit zuzuschreiben; nimmt man aber diese Erklärung an, dann vermag man sich allerdings Rechenschaft zu geben, warum sich etwa Schwefeldioxyd nicht direct an der Luft oxydirt; wie soll aber erklärt werden, dass gerade bei den gewöhnlichsten Vorgängen, den Wechselzersetzungen der Salze etc., bei welchen die frei werdende Wärmemenge sehr klein ist, die Aetherhüllen gar kein Hinderniss bieten? Auch käme man leicht in die Lage, bald die Aetherhülle eines Moleküls als sehr fest anzunehmen, weil es sich mit einem anderen nur sehr schwer umsetzt, bald aber dieselbe als sehr lose annehmen zu müssen, weil dasselbe Molekül mit einem dritten ohne Schwierigkeit einen chemischen Process durchmacht.

Es ist daher diese Erklärung nicht consequent durchführbar, und der Versuch berechtigt, eine neue aufzustellen. Ehe ich aber dies unternehme, muss ich einiges vorausschicken; ich lege dabei meinen Betrachtungen die Anschauung von Clausius zu Grunde.

Mehrere Forscher sind zur Annahme gelangt, dass die Moleküle nur einen kleinen Antheil an der Raumerfüllung irgend eines Körpers haben, dass also die Dimensionen der Moleküle im Vergleiche zu ihren mittleren Abständen ziemlich klein sind. Insbesondere gilt dies von den Molekülen der Gase, deren mittlere Abstände etwa 10- bis 12 mal grösser sind, als jener der festen und flüssigen Körper; so vergrössert sich das Volum des Wassers bei der Verdampfung 1700 mal, daher wachsen die mittleren Entfernungen der Wassermoleküle im Verhältnisse $\sqrt[3]{1} : \sqrt[3]{1700}$, oder ca. 1 : 12.

Weiter nimmt man allgemein an, dass die chemischen selwirkungen bei dem unmittelbaren Zusammenstosse der Moleküle st Nun we

aber besonders in irgend einem Gase selten mehr als zwei oder drei Moleküle zusammenstossen, weil die mittleren Molekulardistanzen ziemlich gross sind, und daher im Falle eines Zusammentreffens zweier oder dreier Moleküle es immer viel wahrscheinlicher ist, dass ein viertes oder fünftes an ihnen vorbeigehen wird, als dass es ebenfalls in solche Nähe kommen sollte, um irgendwie mit ihnen eine Wechselwirkung einzugehen.

Es ist eben gar kein Grund vorhanden, dass sich die Moleküle an einer Stelle derart anhäufen und dafür an anderen Stellen grosse Lücken übrig lassen. In geringerem Grade gilt dieses auch von den Molekülen fester und flüssiger Körper. In Gasen sind also unter gewöhnlichen Umständen solche Processe wie:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \text{ oder } 4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

schon an und für sich wenig wahrscheinlich und, wie noch gezeigt werden soll, ohne äussere Einwirkungen geradezu unmöglich. Weiter folgt aus dieser Darstellung, dass allgemein jene chemischen Processe langsamer stattfinden werden, welche eine grössere Anzahl Moleküle erfordern, denn die grössere Anzahl derselben findet sich seltener zusammen.

Auch ist klar, dass der Schauplatz einer chemischen Umsetzung sehr klein ist, dass also die Atome, welche sich an dem chemischen Vorgange betheiligen, nur sehr kleine Wege zu machen haben; aber selbst auf diesen verschwindend kleinen Wegen erhalten sie oft einen ausserordentlich grossen Zuwachs an lebendiger Kraft. So wird z. B. bei der Bildung eines Wassermoleküls eine Wärmemenge von rund 68 000 Wärmeeinheiten frei, die also genügen würde, um einem Molekül Wasserstoff die Geschwindigkeit von 17 000 m zu ertheilen. Ohne Zweifel erhalten also die Atome bei einer Umlagerung zu neuen Molekülen oft immense Endgeschwindigkeiten und legen die kleinen Wege, welche sie zu machen haben, in fast unendlich kleiner Zeit zurück.

Dieser Umstand schliesst aber die Annahme aus, dass mehrere Moleküle, welche gerade in einer chemischen Wechselwirkung stehen, durch die Affinitäten verkettet, gemeinschaftlich irgendwie beträchtliche Wege machen und dabei mit einer Reihe anderer Moleküle in Stosswirkung gerathen könnten. Alle diese Betrachtungen führen zu dem Schlusse, dass Moleküle, die eben einen Energie producirenden Vorgang durchmachen, nur mit wenigen anderen Molekülen in Berührung kommen, so lange die normalen Verhältnisse nicht durch Temperaturänderungen, mechanische oder elektrische Einwirkungen etc. gestört werden.

Ich glaube nun den Satz aufstellen zu dürfen, dass es zur Beendigung eines chemischen, Energie producirenden Vorganges nothwendig sei, dass ein Theil dieser Energie den eben in Bildung begriffenen Molekülen entzogen werde, und zwar gilt dies in allen Fällen, in welchen die producirte Energie hinreicht, die neuen Moleküle über jene Temperatur zu erhitzen, bei welcher sie erfahrungsgemäss noch bestandsfähig sind.

Kommen z. B. zwei Moleküle Wasserstoff mit einem Molekül Sauerstoff in hinreichende Nähe, so entstehen zwei Moleküle Wasser; nach dem Gesetze von der Erhaltung der Arbeit reicht aber die producirte Energie gerade aus, diese Moleküle zu zerlegen, und die ursprünglichen Moleküle O_2 und $2H_2$ mit ihrer ursprünglichen Temperatur etc. herzustellen. Da sie aber die neuen Moleküle weit über ihre Bestandstemperatur bringt, so muss diese Umkehrung des betrachteten Processes auch sofort eintreten, und der ganze Vorgang entzieht sich der Wahrnehmung.

Soll nun diese Umkehrung verhindert werden, so ist es nothwendig, den Atomen der neuen Verbindungen im Momente ihrer Vereinigung so viel Energie

zu entziehen, dass der Rest derselben die Temperatur der neuen Moleküle wenigstens nicht über die obere Grenze der Dissociationstemperatur bringen kann. Das natürlichste Mittel hierzu ist, die neuen Moleküle mit Hülfe anderer entsprechend abzukühlen; dazu ist aber das Zusammentreffen einer grösseren Zahl von Molekülen nothwendig, welches unter gewöhnlichen Umständen nicht zu erwarten ist. So lange aber diese Zahl nicht gegeben ist, ist auch die endgültige Verbindung, die Wahrnehmung des chemischen Processes unmöglich.

Ich will hier ausdrücklich hervorheben, dass nicht angenommen werden kann, dass etwa einige wenige, abkühlende Moleküle das Bestehen der eben entstandenen Verbindungen dadurch sichern könnten, dass sie denselben successive Energie entziehen, sie den sonst vorhandenen Molekülen mittheilen, zurückkehren, wieder Energie aufnehmen würden etc.; es ist dies mit Rücksicht auf die ausserordentlich kurze Dauer der chemischen Umlagerung und des Rückgängigwerdens derselben unstatthaft; diese Dauer ist weit kürzer als die Zeit, welcher die abkühlenden Moleküle zu jenen Wegen bedürfen würden.

Welche Folgen hat aber eine theilweise, wenn auch ungenügende Abkühlung der neuen Verbindungen durch zufällig hinzu gekommene andere Moleküle? Die Rückbildung der ursprünglichen Bestandtheile (z. B. O_2 und $2\,H_2$) wird dadurch nicht verhindert werden, aber die rückgebildeten Moleküle werden eine entsprechend niedere Temperatur besitzen. Stossen sie daher im Verlaufe der nächsten Zeit mit irgend einem anderen Moleküle zusammen, so werden sie ihm Energie entziehen; andererseits werden aber jene Moleküle, welche früher die Energie aufnahmen, den übrigen Molekülen Energie mittheilen, und daher wird sich auch dieser Vorgang einer Beobachtung durch das Thermometer entziehen.

Ich glaube hiermit gezeigt zu haben, dass es nicht nothwendig ist, den Aetherhüllen der Moleküle irgend welche besondere Widerstandsfähigkeit zuzuschreiben.

Es mögen nun einige chemische Processe näher untersucht werden. Dabei mögen die zur Beendigung eines Processes nöthigen, Energie aufnehmenden Moleküle kurzweg „Abkühlungsmoleküle“ genannt werden.

In einem Gemenge von Wasserstoff mit Luft oder Sauerstoff soll die Bildung des Wassers zu Stande kommen. Als Abkühlungsmoleküle sollen die der gegebenen Gase in Verwendung kommen. Da eine etwaige, von den Molekülen während der kurzen Dauer der chemischen Umsetzung verrichtete äussere Arbeit nur verschwindend klein sein kann, so setzen wir durchweg die specifischen Molekularwärmen für constantes Volum in Rechnung, und zwar für die Elementargase 4,782 (berechn. aus Bunsen's Angabe der spec. Wärme des Wasserstoffes), für den gebildeten Wasserdampf 6,5178 (mit Benutzung derselben Quelle). Als obere Grenztemperatur der Dissociation des Wassers mögen 3000°C. gelten.

Der Process $2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2O$ liefert 2,68360 = 136 720 Wärmeeinheiten, sofern Wasserstoff und Sauerstoff von 0°C. Wasser von gleicher Temperatur liefern. Nach meiner Annahme soll aber höchstens Wasserdampf von 3000°C. gebildet werden, daher muss von obiger Zahl der ganze Wärmebetrag subtrahirt werden, welchen Wasser von 0°C. aufnehmen muss, um in Dampf von 3000°C. überzugehen. Es sind dies 3600 Wärmeeinheiten für die Erhitzung auf 100°C., weiter 19 318 Wärmeeinheiten für die Verdampfung (36.536,6), und endlich 2,18902 Wärmeeinheiten (26,5178.2900) für die Erhitzung des Dampfes um weitere 2900°C. Der Rest, 76006 Wärmeeinheiten, soll x Moleküle, deren spec. Molekularwärme 4,782 beträgt, um 3000°C. erhitzen, daher x, die Anzahl Abkühlungsmoleküle, = 5,3. Die Wasserbildung erfordert also nach meinen Anschauungen ausser den drei unmittelbar in den Process eingreifenden Molekülen doch mindestens 5 bis 6 andere; *es wird aber* niemand annehmen, dass sich in einer Gasmasse an irgend einer

elle (selbst an der Gefässwand) ohne besondere Veranlassung 8 bis 9 Moleküle
ıhäufen können.

Noch grössere Zahlen ergeben sich für die Verbrennung des Kohlenstoffes zu ohlensäure; es liefert dieser Process mehr Wärme (96 960 Wärmeeinheiten für des Atom C), es kommen ferner von dieser nicht so beträchtliche Werthe in Abıg, und endlich beginnt die Dissociation von CO_2 schon bei 1200°, dürfte also denfalls ziemlich weit unter 3000°C. beendet sein; daraus erklärt sich aber einch die schwierige Verbrennbarkeit des Kohlenstoffes im Vergleiche zu Wasseroff, eine Eigenschaft, die er auch in organischen Verbindungen beibehält.

Führt man die Rechnung für die Oxydation des Schwefeldioxydes durch Saueroff, also für den Process $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, so findet man etwa 9 bis 10 Abühlungsmoleküle (frei werdende Wärmemenge für ein Molekül SO_3 = 32 160 Värmeeinheiten, Dissociationstemperatur etwa 1000°C.). Daraus folgt aber ohne eiteres die Erklärung dafür: a. dass Schwefel im Sauerstoffe oder an der Luft ie zu SO_3 verbrennt, denn schon die Verbrennung zu SO_2 erfordert eine gewisse ahl von Abkühlungsmolekülen; sollten gar die obigen 11 bis 12 dazu kommen, ı wäre eine derartige Anhäufung von Molekülen nothwendig, dass kein uns zur erfügung stehendes Mittel genügt, um dieselbe hervorzubringen; b. dass sich SO_2 it Sauerstoff nur sehr schwer zu SO_3 verbindet. Ganz unmöglich ist es aber, chwefelsäure direct durch einen einzigen Process aus ihren Elementen darzustellen, eil ihre Bildungswärme sehr gross ist (192 910 Wärmeeinheiten), die Dissociation rselben in H_2O und SO_3 aber schon bei etwas mehr als 300°C. beginnt.

Durch Oxydation des Jods durch Sauerstoff zu J_2O_5 könnte eine Wärmeenge von 44 860 Wärmeeinheiten pro Molekül frei werden. Da aber dieser Vorıng auch ohne Abkühlungsmoleküle 7 Moleküle erfordern würde ($2J_2 + 5O_2 = J_2O_5$), so ist er wahrscheinlich geradezu unmöglich.

Aehnliches gilt von der Bildung des Wasserstoffdioxydes aus seinen Elementen, ɔdurch 45 290 Wärmeeinheiten frei werden könnten; da aber die Dissociationsmperatur des H_2O_2 äusserst niedrig liegt (es zerfällt theilweise schon bei gewöhnher Temperatur), so würde der Vorgang $H_2 + O_2 = H_2O_2$ so viel Abkühlungsoleküle erfordern, dass er dadurch zur Unmöglichkeit wird. Daher kann auch i der Verbindung von O_2 mit H_2 nie H_2O_2 entstehen, nicht aber deshalb, weil e Wasserbildung mehr Wärme liefert. Läge die Dissociationstemperatur des $_2O_2$ ebenso hoch oder noch höher als die von H_2O, dann würde bei der Verbrenıng des Wasserstoffes wenigstens vorwiegend der erstere Körper entstehen.

Die Bildung des Ammoniaks aus den Elementen liefert 26 710 Wärmeeiniten; da aber dieser Process schon an und für sich 4 Moleküle erfordert, so ist an zur Folgerung berechtigt, dass er (mit Rücksicht auf die ebenfalls erfordert hen Moleküle zur Abkühlung) nur schwierig zu Stande zu bringen sein muss, ie es ja die Erfahrung bestätigt.

Ein weiteres Beispiel liefert die Verbrennung des Ammoniaks, ein Vorgang, elcher (abgesehen von Nebenprocessen) nach dem Schema $4NH_3 + 3O_2 = H_2O + 2N_2$ vor sich geht. Die freiwerdende Energie beträgt rund 300 000 Wärmenheiten (sechsmal 68 360 weniger viermal 26 710); aber dennoch entzündet sich s Ammoniak nicht von selbst an der Luft oder im Sauerstoffe, aus dem Grunde, ı sich unter normalen Umständen nicht einmal die sieben direct in den Process ngreifenden Moleküle zusammenfinden, geschweige denn, dass noch Abkühlungsoleküle hinzukämen.

Dagegen liefert die Umsetzung des Ammoniaks mit Chlor ($2NH_3 + 3Cl_2 = HCl + N_2$) nur etwa 78 600 Wärmeeinheiten (sechsmal 22 000 Wärmeeinheiten r das gebildete Salzsäuregas weniger zweimal 26 700 Wärmeeinheiten für die

Zerlegung des Ammoniaks), also kaum etwas mehr als ein Viertel jener Wärmemenge, die bei der Verbrennung desselben Gases im Sauerstoffe frei wird. Folglich muss dieser Process viel leichter stattfinden als der letztere: Die Erfahrung zeigt, dass sich ein Tropfen Salmiakgeist im Chlor sofort entzündet.

Endlich mag noch die Umsetzung des Schwefelwasserstoffes mit Sauerstoff näher betrachtet werden. Verwendet man beide Körper im Gaszustande, so liefert der Process 129 700 Wärmeeinheiten (zweimal 68 360 für das gebildete Wasser weniger zweimal 4510 für den zerlegten Schwefelwasserstoff) und verläuft nach dem Schema $2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$. Die Temperatur der Producte darf 3000°C. nicht übersteigen; von obigen 127 700 Wärmeeinheiten hat man wieder die Verdampfungswärme etc. des Wassers im Betrage von 60 714 Wärmeeinheiten, sowie die analogen Werthe für den Schwefel abzuziehen. Gesetzt, dass die Erwärmung des Schwefels auf 3000°C. 20 000 Wärmeeinheiten in Anspruch nimmt, (welcher Werth kaum zu niedrig gegriffen sein dürfte), so bedarf man doch zur Ableitung der übrigen Energie (46 318 Wärmeeinheiten) immer noch 3 bis 4 O_2- oder H_2S-Moleküle; es erfordert also der betrachtete Vorgang im Ganzen 6 bis 7 Moleküle und ist daher unter normalen Umständen unmöglich. Die Erfahrung lehrt auch, dass sich die trockenen Gase nicht umsetzen.

Ist dagegen der Schwefelwasserstoff im Wasser gelöst, so ist von den obigen 46 318 Wärmeeinheiten noch die Absorptionswärme zweier H_2S-Moleküle im Betrage von 9500 Wärmeeinheiten abzuziehen. Kommen nun noch zwei Abkühlungsmoleküle Wasser in Verwendung, so können sie die ganze noch abzuleitende Wärmemenge von 36 818 Wärmeeinheiten aufnehmen, ohne die Temperatur von 3000°C. zu erreichen. Es zeigt also die Rechnung, dass der Process unter diesen Umständen schon durch 5 oder allenfalls 6 Moleküle zu Ende geführt werden kann; diese Anzahl lässt aber doch vermuthen, dass er nicht momentan stattfinden kann. Diese Resultate stehen aber in vollständiger Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

II.

Es wäre nun zu zeigen, durch welche Mittel es möglich ist, jene Processe zu ermöglichen, welche unter normalen Umständen an der ungenügenden Anzahl zusammenstossender Moleküle scheitern, d. h. durch welche Mittel man das Zusammentreffen einer hinreichenden Zahl von Molekülen bewirken kann.

In sehr vielen Fällen kann man es schon durch eine Temperaturerhöhung erreichen; die Geschwindigkeit der Moleküle wächst proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, dagegen wachsen besonders bei festen und flüssigen Körpern die mittleren Molekulardistanzen viel langsamer, und darum steigt mit der Temperatur auch die Zahl zusammenstossender Moleküle. Deshalb besteht für Phosphor, Schwefel etc. eine gewisse Entzündungstemperatur. Indessen genügt die so bewirkte Erhöhung der Zahl zusammenstossender Moleküle für manche Processe nicht; man kommt aber zum Ziele, wenn man eine hinreichende plötzliche Temperaturdifferenz benachbarter Schichten eintreten lässt.

Die erwärmten Moleküle suchen sich von einander zu entfernen, drängen die Moleküle der kälteren Schichten zusammen, und so kommt leichter ein Zusammentreffen mehrerer Moleküle zu Stande. Es vermögen daher gewisse Körper, wie Wasserstoffhyperoxyd oder Stickstoffpentoxyd, nur dann zu explodiren, wenn man sie so rasch erwärmt, dass benachbarte Schichten derselben grössere Temperaturunterschiede zeigen, im entgegengesetzten Falle zersetzen sich diese Körper nur *langsam*. Besonders gilt aber dies von Gasgemischen, die ja einen hohen *Ausdehnungscoëfficienten* haben, und bei welchen es oft darauf ankommt, die Zahl der

usammenstossenden Moleküle mindestens zu verdoppeln, wie z. B. für die Bildung es Wassers. Auch hierin stimmt meine Theorie mit den Thatsachen; H. Davy ind Grotthus versuchten Knallgas durch gleichmässiges, langsames Erhitzen bis beinahe zur Rothgluth zur Explosion zu bringen; diese trat aber nicht ein, sondern s bildete sich innerhalb einer oder mehrerer Minuten langsam Wasser (dabei virkten wahrscheinlich die Glaswände als „Contactsubstanz").

Für das Begünstigen chemischer Vorgänge durch grosse Temperaturdifferenzen spricht übrigens noch ein wesentliches Moment. Mit der blossen Temperaturerhöhung geht nämlich immer eine Arbeitsleistung in den gegebenen Molekülen vor sich; diese erleichtert zwar jenen Atomen, welche die neuen Verbindungen zu bilden streben, die Arbeit des Zerreissens der ursprünglichen Verbindungen, aber eben deshalb bleibt mehr an abzuleitender Energie übrig, was ein Mehrerforderniss an Abkühlungsmolekülen zur Folge hat; andererseits steigt auch die Temperatur jener Moleküle, welche in die Lage kommen, als Abkühlungsmoleküle zu wirken, sie können dann weniger Wärme aufnehmen, und es muss auch aus diesem Grunde die Zahl der nothwendigen Abkühlungsmoleküle (und zwar weitaus rascher) mit der Temperatur steigen. Findet aber die Verbindung an der Grenze zweier ungleich warmer Schichten statt, dann hat wenigstens die Hälfte der Abkühlungsmoleküle die niedere Temperatur, kann daher mehr Wärme aufnehmen, und der Process erfordert weniger Abkühlungsmoleküle, kann also leichter hervorgerufen werden.

Aber auch durch mechanische Mittel, z. B. durch Schlag, Druck oder Reibung, kann man die Moleküle derart zusammendrängen, dass sie in grösserer Zahl zusammentreffen; hat dann der Process in einer Schicht stattgefunden, so leistet die entstandene Temperaturänderung das übrige. Manche Körper explodiren sogar, wenn eine Schallwelle von grosser Intensität auf sie einwirkt. Dabei zeigt sich ein merkwürdiger Unterschied zwischen der Wirkungsfähigkeit hoher und tiefer Töne. Jodstickstoff explodirt z. B. nur durch Töne, die mindestens 60 Schwingungen in der Secunde repräsentiren; aber gerade dieser Unterschied lässt sich nach meinen Anschauungen sehr leicht erklären, während die gewöhnliche Erklärung solcher Einwirkungen durch die Arbeitsleistung der zugeführten Energie für diese Erscheinung kaum einen Grund anzugeben vermag. Es hängt nämlich die Zahl zusammenstossender Moleküle wesentlich davon ab, ob nahezu gleich dichte Schichten aneinander stossen, oder ob die benachbarten Schichten grosse Dichtenunterschiede zeigen. Da ein Dichtenunterschied ähnlich wirkt, wie eine Temperaturdifferenz, so wird natürlich die Wirkung im letzteren Falle ungleich günstiger sein. Da nun hohe Töne viel kürzere Wellen erregen, als tiefe, so werden die nächst benachbarten Schichten des beeinflussten Körpers viel grössere Unterschiede der Dichte zeigen, wenn sie ein hoher Ton trifft, als wenn sie durch einen tiefen afficirt werden; daher wird auch eine kürzere Schallwelle besser wirken als eine intensivere, aber längere Welle.

Auch eine Verdichtung der umsetzungsfähigen Masse kann das Zusammenstossen der nöthigen Anzahl Moleküle bewirken; doch gestattet meine Ansicht den Schluss, dass es besonders in Gasmassen weniger auf eine langsame Verkleinerung des Volums, als vielmehr auf das plötzliche Hervorrufen grosser Dichtenunterschiede in benachbarten Schichten ankommen wird. Dieses Resultat stimmt auch mit der Erfahrung; Delaroche und Degen versuchten Knallgas durch langsames Verdichten auf 50, resp. auf 150 Atmosphären zur Explosion zu bringen, ohne dass es ihnen gelungen wäre.

Ich zeigte, dass jede Temperaturerhöhung eine Steigerung des Bedarfes an Abkühlungsmolekülen mit sich bringt; da man nun das Zusammentreffen der nöthigen Zahl Moleküle mittels mechanischer Einwirkungen ohne besonders grosse

[illegible] kann, so ist klar, dass diese Einwirkungen [illegible] zum [illegible] führen können, als Temperaturerhöhung; er kann also eine [illegible] zur Explosion veranlassen, während sie als Wärme [illegible] Wirkung zeigt. Man kann z. B. Schwefel- oder Schwefelkohlenstoff bis auf [illegible] wegen der geringen Reibung, ein Druck oder [illegible] Entzündung veranlasst. Ebenso verpufft reiner Phos- [illegible] Erhitzung über 100°C., dagegen schon infolge [illegible] Reibung [illegible] im Halse einer Flasche. Flüssiges Ch[illegible] [illegible] wenn man es in eine andere Glasröhre umgiessen will, [illegible] wenn man [illegible] mit einer Feile ritzt (Roscoe). [illegible] nach Braconnot ein Buchenspan, wenn es [illegible] in dasselbe hineinfällt.

[illegible] dieser Erscheinungen vermag indess die gewöhnliche Anschauung [illegible] zu erklären, sie lässt uns aber im Stiche, sobald es sich um die Einleit[illegible] eines chemischen Processes durch Entziehen von Energie handelt. Thatsächl[illegible] kann man Phosphin mit Sauerstoff gemengt zur Explosion bringen, wenn man [illegible] Druckverminderung eintreten lässt. Man kann dieses dadurch bewirken, dass [illegible] eine [illegible] der Röhre, welche das Gemenge enthält, aus der schiefen Lage [illegible] bringt.

Nach meiner Ansicht reicht es zur Explosion einer Gasmasse hin, wenn [illegible] eine [illegible] Stauung der Moleküle bewirkt, welche das Zusammentreffe[illegible] [illegible] Zahl von Molekülen zur Folge hat. Ist man im Stande, dies[illegible] [illegible] durch Abgabe von Energie hervorzurufen, so ist dies sogar vortheilh[illegible] weil dann auch die Temperatur der Abkühlungsmoleküle sinkt, man also ein[illegible] geringeren Zahl derselben bedarf.

Beachtet man nun die Molekulargewichte beider Körper (O_2 = 31,9[illegible] PH_3 = 33,96), so findet man, dass sie wenig von einander abweichen; [illegible] müssen auch ihre mittleren Molekulargeschwindigkeiten nahezu ganz gleich [illegible] Vermindert man also den Druck, der auf dem Glase lastet, so werden alle [illegible] küle, mögen sie O_2 oder PH_3 sein, mit nahezu gleicher Geschwindigkeit der [illegible] bewegten Wand nacheilen und sie gleichzeitig einholen; sie müssen nun einen T[illegible] ihrer Geschwindigkeit an die Wand abgeben (ihre Temperatur sinkt, indem sie [illegible] Wand fortbewegen helfen), und so werden sie bei ihrer langsameren Rückbeweg[illegible] mit den übrigen Molekülen, die noch der Wand nacheilen, nothwendiger Weise [illegible] die erforderliche Stauung gerathen.

(Fortsetzung folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 34. **Chemisches Central-Blatt.** 24. August 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

Le Chatelier, *Darstellung eines krystallisirten wasserhaltigen Bariumsilicates.* Flaschen, welche längere Zeit mit Barytwasser gefüllt stehen bleiben, bedecken sich im Innern mit einem gelblichweissen Absatze und ausserdem mit einer Lage schöner durchsichtiger Krystalle, welche eine Länge von mehreren Millimetern annehmen können. Die Krystalle sind ein wasserhaltiges Bariumsilicat von der Formel $BaO, SiO_2, 7HO$, und der gelblichweisse Absatz scheint eine ähnliche Zusammensetzung zu haben. Die Krystalle wurden von **Maillard** gemessen, sie sind orthorhombisch. Man kann das Silicat leicht darstellen, wenn man geglühte Kieselsäure in Barytwasser suspendirt. Schon nach wenigen Tagen sieht man die Wände der Flaschen mit mikroskopischen Krystallen bedeckt. Ein Silicat von gleicher Zusammensetzung kommt in der Natur nicht vor. Die einzigen Mineralien, welche hiermit verglichen werden können, sind die Kalksilicate, Okenit und Pektolit, welche weniger Wasser enthalten. (C. r. **92.** 931—32. [11.*] April.)

Beckurts, Beiträge zur Kenntniss der *Carbonate des Magnesiums.* (Arch. Pharm. [3.] **18.** 429—42. Wird fortgesetzt. Mitte Juni, Braunschweig.)

S. U. Pickering, Ueber die *Sulfate des Aluminiums.* Der Vf. hat die 7 oder 8 Sulfate, deren Existenz angegeben wird, untersucht, war aber in den meisten Fällen nicht im Stande, diese Existenz zu bestätigen. (Chem. N. **43.** 289. 24. [16.] Juni. London, Chem. Soc.)

J. W. Mallet, *Revision des Atomgewichtes des Aluminiums.* Vf. hat eine Reihe von 30 Versuchen zu diesem Zwecke ausgeführt und findet als Mittel aus sämmtlichen Resultaten für das Aluminium das Atomgewicht 27,032 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}0045$. Schaltet man eine Versuchsreihe von 5 Versuchen, welche für sich das Mittel 27,096 ergeben, aus, so findet man aus den übrigen 25 Versuchen das Mittel 27,019 mit dem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{,}0030$. Da die dritte Decimale wenig Werth hat, so kann man das Atomgewicht auf Grund dieser Versuche $Al = 27{,}02$ annehmen, und wenn man für O, N, C und Na die bekannten geringen Zahlen in Rechnung zieht, so wird $Al = 27$. Vf. knüpft hieran Betrachtungen über das Prout'sche Gesetz. (Amer. Chem. Journ. **3.** 77—98. Mai. Univ. of Virginia.)

Odin T. Christensen, Beiträge zur Chemie der *Chromammoniakverbindungen.*

III. *Xanthochromverbindungen.*

Xanthochromchlorid, $(NO_2)_2, Cr 10 NH_3 \cdot Cl_4$;
Xanthochrombromid, $(NO_2)_2, Cr 10 NH_3, Br_4$;
Xanthochromjodid, $(NO_2)_2, Cr_2 10 NH_3, J_4$;
Xanthochromnitrat, $(NO_2)_2 Cr_2 10 NH_3, (NO_3)_4$;
Xanthochromsulfat. $(NO_2)_2 Cr_2 10 NH_3, (SO_4)_2 + 2H_2O$;
Xanthochromdithionat, $(NO_2)_2, Cr_2 10 NH_3, (S_2O_6)_2 + 2H_2O$;
Xanthochromchromat, $(NO_2)_2, Cr_2 10 NH_3, (CrO_4)_2$;
Xanthochromdichromat, $(NO_2)_2, Cr_2 10 NH_3, (Cr_2O_7)_2$;
Xanthochrom-Platinchlorid, $(NO_2)_2, Cr_2 10 NH_3, Cl_4, (PtCl_4)_2$;

Xanthochrom-Quecksilberchlorid, $(NO_2)_2, Cr_2 10NH_3, Cl_4, 4HgCl_2$;
Xanthochromcarbonat, $(NO_2)_2, Cr_2 10NH_3, (CO_3)_2$;
Xanthochromhydrat.

(Journ. prakt. Chem. **24**. 74—92. Juni. Kopenhagen.)

Aug. Belohoubek, *Künstlich krystallisirtes Jodsilber.* Vf. stellte solches dadurch dar, dass er nach Stas gereinigtes, fein krystallinisches Silber gleichzeitig mit Jod in Jodwasserstoffsäure bis zur Sättigung löste. Silber und Jod wurden nach jedesmaliger Entfärbung abwechselnd eingetragen, bis ein Theil des Jodsilbers sich auszuscheiden begann. Die klare Lösung wird dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen, event. die Krystallisation dadurch beschleunigt, dass man die Flüssigkeit mit Alkohol überschichtete. Die Krystalle sind nach v. Zepharovich hexagonal, nach der Hauptaxe hemimorph; sie zeigen viele am natürlichen Jodsilber noch nicht beobachtete Flächen. (Listy chem. **5**. 25—26. April. Prag.)

F. Ruyssen und **Eug. Varenne,** *Einfluss der Concentration der Salzsäure auf die Löslichkeit des Chlorsilbers.* In einer früheren Mittheilung haben die Vff. gezeigt, dass der Löslichkeitscoëfficient des Chlorsilbers in Salzsäure keinen constanten Werth besitzt, sondern erheblich variirt, je nachdem man eine als Typus genommene Silberlösung allmälig verdünnt oder concentrirt. Seitdem haben sie gefunden, dass dieses Gesetz wenigstens für die löslichen Chloride, welche der Gegenstand der vorliegenden Mittheilung sind und welche sie bis jetzt untersucht haben, allgemein gilt. So wurden für das Quecksilberchlorür als Mittel mehrerer Versuche folgende Resultate erhalten:

Menge der Säure	Menge des gelösten Salzes		Löslichkeitsverhältniss	
	In der ursprünglichen Lösung	In dreifach concentrirter Lösung	In verdünnter Lösung	In der concentrirten Lösung
25 ccm	0,984 g	2,515 g	10,7	4,7
50	1,990	5,734	18,7	4,0
75	0,947	5,355	46,0	6,7
100	2,437	8,610	13,2	5,6

In Bezug auf das Chlorblei wurde constatirt, dass für eine 18 mal grössere Concentration des Salzes die Löslichkeit sich um $^{31}/_{20}$ vermehrte. Nachdem weiter gefunden war, dass das Chlorblei die Löslichkeit des Chlorsilbers steigert, so wurde bestimmt, in welchem Grade dies der Fall ist, und hierbei ergab sich, dass die Löslichkeit eines gemischten Niederschlages von Chlorblei und Chlorsilber um $^1/_5$ die Summe der Löslichkeiten der beiden Chloride für sich übertrifft.

Für das Chlorsilber, welches den Hauptgegenstand der Untersuchung bildet, haben die Vff. ihre Studien noch weiter ausgedehnt, und demgemäss sind sie im Stande, die Löslichkeitsscala für Flüssigkeiten zu geben, deren Titer zwischen 0,44 und 128 pro mille variirt.

Man sieht, dass, wenn im Allgemeinen die Löslichkeit des Chlorides mit der Concentration des Salzes, durch welches sie bewirkt wird, wächst, dies doch nur für die sehr verdünnten Lösungen richtig ist; der Gang der Erscheinung ist keineswegs regelmässig und steht nicht im Verhältnisse zu der Menge des durch die Silberlösung gelieferten Wassers. Die Löslichkeit ist aber nicht blos eine Function der Concentration des zu lösenden Salzes, sondern auch der zu lösenden Säure. Folgende Resultate wurden mit einer Silberlösung von 4 p. m. erhalten.

Säuretiter:	40	32	25	20	16	10	8	5
Löslichkeitsverhältniss:	236	290	489	733	1011	2586	3135	5626.

Die Abnahme der Löslichkeit mit der Verdünnung der Säure ist, wie man sieht, viel rascher und weniger unregelmässig als für den vorhergehenden Fall.

Vom praktischen Gesichtspunkte aus ist es wichtig, zu bemerken, dass es, um sich vor Irrthümern in der Analyse zu bewahren, mehr darauf ankommt, das Silbersalz zu verdünnen als die Säure.

[T]iter der Silberlösungen	Löslichkeitsverhältniss	Menge des durch die Silberlösung gelieferten Wassers, ausser dem Constitutionswasser der Säure
0,44 p. m.	824	62 p. c.
0,8 "	538	55 "
1,0 "	513	53 "
1,33 "	497	48 "
2,0 "	352	45 "
4,0 "	236	37 "
8 "	164	29 "
12 "	136	24 "
16 "	126	22 "
20 "	129	17 "
24 "	163	15 "
32 "	124	12 "
40 "	137	11 "
48 "	115,8	9,4 "
64 "	126	6,9 "
128 "	144	6,4 "

. r. **92.** 1459—61. [20.*] Juni.)

E. Drechsel, Ueber *Calomel.* Bringt man Calomel in eine Lösung von salpeter-[sa]urem Quecksilberoxyd, so löst sich dasselbe bei gelindem Erwärmen leicht auf, indem [si]ch Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxydul bilden. Eine Lösung von [Q]uecksilberchlorid wird aber durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur dann nicht ge-[fä]llt, wenn gleichzeitig überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxyd zugegen ist. (Journ. [pr]akt. Chem. **24.** 46, Mitte Juni. Leipzig.)

M. P. Muir, Ueber *zwei neue Oxyde des Wismuths.* Der Vf. hat die Versuche von [BO]EDEKER über die Einwirkung von Cyankalium auf eine heisse salpetersaure Lösung [vo]n Wismuthnitrat wiederholt und gefunden, dass das flohfarbige Oxyd, welches hierbei [en]tsteht, die Formel Bi_2O_7 und nicht, wie BOEDEKER angiebt, $Bi_4O_5,2H_2O$, hat. Dieses [ne]ue Wismuthheptoxyd ist in der Hitze ziemlich beständig, es giebt erst Sauerstoff bei [.]0° ab; es ist löslich in Säuren und giebt damit tief rothe Flüssigkeiten, welche beim [K]ochen nur wenig zersetzt und entfärbt werden. Eine heisse concentrirte Lösung von [ka]ustischem Kali löst 25 p. c. dieses Oxydes auf und giebt eine sehr dunkelrothe Flüs-[si]gkeit, aus welcher durch Säuren eine rothbraune Substanz abgeschieden wird, die Wis-[m]uth, Sauerstoff und Wasser enthält, aber nach dem Waschen mit heissem Wasser frei [vo]n Kali ist. Der in Kali unlösliche Theil besteht aus einem anderen neuen Oxyd, [Bi]$_4O_7$, vom spec. Gew. 8,5, welches von Kali, sowie von Säuren gelöst wird und damit [du]nkelrothe Flüssigkeiten giebt, die sich beim Erhitzen nur wenig zersetzen. (Chem. N. [4]**3.** 289. 24. [16.] Juni. London, Chem. Soc.)

F. Mauro, Ueber *Natrium-Ammonium-Trimolybdat.* Molybdänsäure löst sich in einer [B]oraxlösung, doch ist es dem Vf. noch nicht gelungen, ein Bormolybdat zu erhalten. [D]urch Versetzen einer Lösung von Borax mit dem gleichen Gewichte Ammoniummolybdat [en]tstand die Verbindung $(NH_4Na)O,3MoO_3,H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1379—82. 27. [1]7.] Juni. Rom, Istituto Chimico.)

J. Lefort, *Einwirkung der Arsensäure und der Phosphorsäure auf das wolframsaure [N]atron.* Bekanntlich werden die wolframsauren Alkalien durch Salzsäure, Schwefelsäure [u]nd Salpetersäure vollständig zersetzt unter Abscheidung von Wolframsäurehydrat, wäh-[re]nd Arsensäure und Phosphorsäure sich diesen Salzen gegenüber wie organische Säuren [ve]rhalten und damit verschiedene Verbindungen geben.

Arsensäure und wolframsaures Natron. Neutrales Wolframiat in concentrirter Lösung [w]urde mit soviel concentrirter Arsensäurelösung gemischt, dass letztere den vierten Theil [d]es Salzes betrug; der hierbei in reichlicher Menge entstehende, weissliche Niederschlag [h]at die Zusammensetzung $AsO_5,2NaO + 3(WoO_3),NaO + 20HO$. Mit saurem Natrium-[w]olframiate erhielt man unter gleichen Bedingungen ein Natriumtriwolframiat und Meta-[w]olframsäure in oktaëdrischen Krystallen, welche 9 Aeq. Wasser enthalten. Vermehrt [m]an aber die Menge der Arsensäure (1 Theil Säure zu 2 Theilen Salz) und erhält das [G]emenge einige Zeit lang bei Siedehitze, indem man das verdampfende Wasser erneuert,

so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Färbung an, ohne einen Niederschlag abzusetzen. Durch Concentration der Lösung erhält man dann eine Masse von blättrigen, sehr feinen, glimmerartigen Krystallen, welche sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol sind. Die Metawolframsäure, welche sich unter diesen Bedingungen bildet, stellt eine isomere Modification der schon bekannten Wolframsäure dar. Sie ist stets gelb gefärbt und fällt die Alkaloïde, wie die gewöhnliche Metawolframsäure; sie krystallisirt anders und enthält nur 7 Aeq. Wasser. Die Analyse ihres Chinin- und Bleisalzes hat gezeigt, dass sie nicht etwa eine Verbindung von Arsensäure und Metawolframsäure ist, wie man dies wohl annehmen könnte. Die gelbe Metawolframsäure ist hiernach eine eigenthümliche Säure des Wolframs. Die Vff. nennen sie deshalb *Metaluteowolframsäure.*

Phosphorsäure und wolframsaures Natron. Da die Phosphorwolframsäuren bereits von SCHEIBLER untersucht sind, so hat Vf. von einer neuen Untersuchung abgesehen und theilt nur einige Facta mit, die jenem entgangen sind. Wird neutrales Natriumwolframiat genau mit Phosphorsäure gesättigt, so erhält man ein Gemenge von Phosphat und Triwolframiat nach der Gleichung:

$$PO_5Aq + 3(WoO_3,NaO)PO_5,2NaO + 3(\dot{W}oO_3)NaO + Aq.$$

Wenn die Reaction in der Wärme und bei geringem Ueberschusse von Phosphorsäure stattfindet, so erhält man das von SCHEIBLER bereits untersuchte phosphorwolframsaure Salz. — Wird 1 Theil Phosphorsäure mit 2 Theilen Natriumdiwolframiat in Wasser gelöst und die Lösung erhitzt, bis sie gelb gefärbt erscheint, so entsteht Metaluteowolframsäure, welche alle Eigenschaften derjenigen besitzt, die durch Arsensäure erhalten wurde. Die Analyse der gelben Salze, die sie mit Chinin und Blei bildet, hat gezeigt, dass sie durchaus frei von Phosphorsäure und identisch mit der Metaluteowolframsäure ist.

Für die Analyse der Wolframiate und der Metawolframiate kann man die Eigenschaft der verschiedenen Wolframsäuren benutzen, das Chinin und seine sauren Lösungen vollständig zu fällen; mit einem Worte: die Vff. kehren das von SCHEIBLER für den qualitativen Nachweis der Alkaloïde gegebene Verfahren um und machen es zu einer quantitativen Methode. Zu diesem Zwecke wird die Lösung eines wolframsauren Salzes oder der Metawolframsäure durch essigsaures Chinin gefällt. Der genügend mit kaltem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und im Platintiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure erhitzt, worauf man nach der Zerstörung des Chinins die Wolframsäure wägt. (C. r. **92.** 1461—63. [20.*] Juni.)

4. Organische Chemie.

N. Menschutkin, Versuch einer *Bestimmung des Reactionswerthes der Componenten der Alkohole und Säuren.* Der Vf. stellt die Resultate dieser Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Entstehung einer Kette von Kohlenstoffatomen oder die Sättigung der ersten Valenz des hydroxylirten Kohlenstoffatoms durch Kohlenstoffvalenz ruft eine Erniedrigung der Aetherificirungsfähigkeit im Vergleich mit der Wasserstoffvalenz des Methylalkohols herbei.

2. In den hierdurch entstandenen primären Alkoholen übt die Verlängerung der Hauptkette nur einen kleinen Einfluss aus: die Geschwindigkeiten und Grenzen der normalen primären Alkohole liegen einander nahe.

3. Die Einführung von Nebenketten übt einen verschiedenen Einfluss aus, je nachdem an welches Kohlenstoffatom der Hauptkette sich die Nebenkette anlagert: a. Lagert sich die Nebenkette an ein nicht mit dem Hydroxyl verbundenes Kohlenstoffatom an, so wird in den dadurch entstandenen primären Alkoholen nicht die Grenze, sondern die Geschwindigkeit beeinflusst. Die Verminderung der Anfangsgeschwindigkeit ist, wie es scheint, in diesem Falle von der Anzahl der Nebenketten abhängig. b. Lagert sich die Nebenkette an das mit dem Hydroxyl verbundene Kohlenstoffatom an, so wird bei der Bildung der secundären Alkohole, also bei der Sättigung der zweiten Valenz des hydroxylirten Kohlenstoffatoms durch eine Kohlenstoffvalenz die Geschwindigkeit, sowie die Grenze stark vermindert. Die Verminderung ist relativ stärker, als bei der Sättigung der ersten Kohlenstoffvalenz. Die Grösse der Verminderung scheint von der Länge der Kohlenstoffkette abhängig zu sein. Gleich zusammengesetzte Ketten üben in allen secundären Alkoholen einen gleichen Einfluss aus. c. Lagert sich an das hydroxylirte Kohlenstoffatom eine dritte Nebenkette an, wird also die dritte Valenz dieses Kohlenstoffes durch Kohlenstoff gesättigt, so tritt wieder eine Verminderung des Aetherificirungsvermögens ein, und diese Verminderung scheint relativ noch stärker zu sein, als bei der Sättigung der zweiten Valenz. *d. Befindet sich* das hydroxylirte Kohlenstoffatom in einer geschlossenen Kette, so wird *die Verminderung* des Aetherificirungsvermögens auch durch die Anzahl seiner Valenzen,

welche durch Kohlenstoffvalenzen neutralisirt sind, bestimmt. So zeigen die Phenole die Geschwindigkeit und die Grenze nahe der von den tertiären Alkoholen.

4. Die Einführung electronegativer Elemente, z. B. der Haloïde in Haupt- oder Nebenketten, sowie die Neutralisation der Kohlenstoffvalenz durch die Sauerstoffvalenz des Hydroxyls, bewirkt eine Verminderung des Aetherificirungsvermögens. a. In den Glykolen ist die Verminderung des Aetherificirungsvermögens verschieden, je nachdem sich die Sauerstoffvalenz des Hydroxyls an ein mehr oder weniger hydrogenisirtes Kohlenstoffatom anlagert. Vielleicht ist der relative Abstand der beiden hydroxylirten Kohlenstoffatome von Belang. b. Die Verminderung des Aetherificirungsvermögens steht im directen Verhältniss zur Zahl der in die Kohlenstoffketten eingeführten Atome des Haloïds oder des Hydroxyls.

5. Die grössere Verdichtung der Kohlenstoffatome durch mehrfache Bindungen vermindert das Aetherificirungsvermögen, falls andere Bedingungen die gleichen sind. a. Diese Verminderung ist der Anzahl der mehrfachen Bindungen proportional. b. Für die aromatischen Verbindungen ist, wie es bei den secundären Alkoholen erörtert wurde, eher eine einfache, als mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen.

Wie aus diesen Schlüssen zu ersehen ist, werfen die Aetherificirungserscheinungen Licht auf sämmtliche Arten von Isomerien der Alkohole, und es ist möglich, umgekehrt die Aetherificirungserscheinungen zur Bestimmung der Isomerie von Alkoholen zu verwenden. Von diesem Gesichtspunkte aus gedenkt Vf. demnächst zur Erleichterung solcher Bestimmungen einen Leitfaden zu veröffentlichen. (Journ. pr. Chem. **24.** 49—74. Ende Juni.)

Jul. Domac, Ueber das *Hexylen aus Mannit.* (Monatsh. der Chem. **2.** 309—22. Anf. Juni; C.-Bl. 1881. 403.)

E. Erlenmayer, Ueber *halogenirte und hydroxylirte organische Säuren.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1318—21. 27. [4.] Juni. München.)

Lorin, Industrielle Darstellung der krystallisirbaren *Ameisensäure.* Durch Wechselwirkung von Oxalsäure und einem mehratomigen Alkohol erhält man, wenn man gewöhnliche Oxalsäure anwendet, $C_2H_2O_4,4HO$, und wenn man getrocknete Oxalsäure anwendet, $C_2H_2O_4$. Die industrielle Darstellung der wässerigen Säure ist von dem Vf. bereits früher (1865) angegeben worden. Man kann aber auch leicht in grosser Menge krystallisirbare Ameisensäure erhalten, woraus man die absolute Säure durch eine einzige Hülfsoperation erhält. Man geht hierbei von dem Monoformin aus, welches entsteht, wenn man Glycerin mit einer äquivalenten Menge gewöhnlicher oder getrockneter Oxalsäure erhitzt, oder von dem Producte, welches entsteht, wenn man Glycerin allmälig der Einwirkung seiner 45fachen Menge getrockneter Oxalsäure unterwirft. Zwischen den einzelnen Zusätzen darf keine zu lange Zeit vergehen, damit die Zersetzung der Formine vermieden werde. Der Vf. nahm 560 g Glycerin in Arbeit und setzte wiederholt 600 g Oxalsäure hinzu. Nach dem vierten Zusatze ist die Sättigung des Glycerins bereits sehr vorgeschritten, und die Ameisensäure hat einen Gehalt von 89 p. c. Der mittlere Gehalt ist infolge der zehn ersten Zusätze 85 p. c., und wenn man die ersten Antheile der Säure nicht mit berechnet, 92 p. c. Für das zweite Zehnt steigt der Gehalt auf 95,8, für das dritte auf 95,1, für das vierte auf 94,2 und für die letzten Zusätze auf 94,1. Schliesslich erhielt man 15,5 kg Ameisensäure, welche 14,4 g wasserfreie Säure enthielten, was einem mittleren Gehalte von 92,9 p. c. entspricht. Die Erhitzung des Gefässes geschieht am besten im Wasserbade. Man muss es vermeiden, die Oxalsäure sogleich nach der Unterbrechung des Processes zuzusetzen, da sonst die Masse leicht vollständig zum Gestehen kommen kann. Der Verlust an Ameisensäure ist sehr gering; er rührt von einer fortwährenden Entwickelung von Kohlenoxyd her, welche etwa 1 p. c. des entwickelten Gases beträgt. Diese Zersetzung der freien Ameisensäure, welche eine Folge der in der Oxalsäure enthaltenen geringen Wassermenge ist, erklärt es, dass der mittlere Gehalt nur 96 p. c. beträgt. Die krystallisirte Säure entsteht ebenso wie die Säure mit 4HO durch eine constante Aetherification, deren Gesetze von Péan de Saint-Gilles und Berthelot gegeben sind: Sättigung des Glycerins bis zu einer Grenze, welche man nur durch die Einwirkung eines Ueberschusses getrockneter Säure überschreiten kann, und Einfluss des Wassers, wodurch eine partielle Zersetzung des Polyformins und eine Einwirkung der Oxalsäure auf das Glycerin oder dessen niedrigere Formine bewirkt wird. Eine oberflächliche Prüfung spricht für diese Annahme, allein die Einfachheit des Vorganges ist in dem Falle, um welchen es sich hier handelt, nur scheinbar. Als der Vf. nach längerer Zeit die Operation beendigen musste, bestand der Rückstand aus einem Triformin, welches sich noch, obgleich langsam, an der Zersetzung trockner Oxalsäure betheiligen konnte.

Die verschiedenen Proben der Ameisensäure sind sehr klar und rauchend, sie enthalten Spuren von Forminen und Oxalsäure, aber keinen Allylalkohol. Nach dem, was oben gesagt ist, kann Oxalsäure, die absolut getrocknet ist, keine Ameisensäure von 100 p. c. geben; man muss, um dies zu erreichen, zu einer Hülfsoperation seine Zuflucht nehmen, indem man die rohe Säure abkühlt oder in einem Apparate für fractionirte De-

stillation rectificirt oder endlich der Einwirkung wasserentziehender Körper aussetzt; in allen drei Fällen erhält man sofort absolute oder fast absolute Ameisensäure. Unter den wasserentziehenden Körpern hat entwässerte und gepulverte Borsäure die besten Resultate gegeben. Man setzt sie der Ameisensäure allmälig zu und schüttelt damit. Die Temperatur steigt. Man lässt stehen, decantirt die Ameisensäure in eine Retorte und destillirt sie vorsichtig, indem man die Berührung mit organischen Substanzen vermeidet. Von dem Destillate fängt man nur $^9/_{10}$ auf. (C. r. **92.** 1420—21. [13.*] Juni.)

C. F. Mabery und **Rachael Lloyd,** Ueber *Dijodbromakrylsäure und Chlorbromakrylsäure.* Die Leichtigkeit, mit welcher die Brompropiolsäure sich mit Halogenen und Hydrosäuren verbindet und Glieder der Akrylsäurereihe giebt, ist bereits früher (1879) von Hill beschrieben; ebenso ist über die Darstellung und über die Eigenschaften der erstgenannten Säure von Mabery Bericht erstattet worden (S. 117). Die Vff. beschreiben jetzt verschiedene Salze derselben und knüpfen daran Mittheilungen über die Darstellung der Chlorbromakrylsäure, welche durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Brompropiolsäure entsteht. Die Reaction geht schon bei gewöhnlicher Temperatur von statten; beim Erwärmen treten Nebenproducte auf. Es wurde Salzsäure angewendet, die bei 0° gesättigt war. Aus der sauren Flüssigkeit schieden sich bald Krystalle aus, und nach 24 Stunden war die Reaction vollendet. Der Ueberschuss von Salzsäure wurde durch Decantiren und Abpressen entfernt und dann die Chlorbromakrylsäure durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt. Sie scheidet sich daraus zuerst als eine ölige Flüssigkeit aus, erstarrt aber bald zu flachen Prismen oder Nadeln, Schmelzp. 70°, sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Analyse ergab $C_3ClBrO_2H_2$. Es wurden das Ba-, Ca-, Ag- und K-Salz dargestellt. (Amer. Chem. Journ. **3.** 124 bis 129. Mai.)

C. Liebermann und **A. Lange,** Ueber *bleithioglykolsaures Blei.* Die Vff. stimmen jetzt Claesson darin bei, dass das normale Bleisalz der Thioglykolsäure das bleithioglykolsaure Blei, $C_2H_2SO_2Pb$, ist, und dass die Existenz des früher von ihnen erhaltenen Bleisalzes, $(C_2H_3SO_2)_2Pb$, durch die Analyse noch nicht als feststehend betrachtet werden kann. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1265—66. 13. [1.] Juni.)

M. Schmoeger, Ueber *Isoäpfelsäure.* Boettinger hat die Meinung ausgesprochen, dass seine Oxyäthylidenbernsteinsäure oder Methyltartronsäure (S. 282) ihrer Herkunft nach wohl identisch sein müsse mit der vom Vf. aus Bromisobernsteinsäure dargestellten Isoäpfelsäure. Dies hat Vf. zu neuen Versuchen veranlasst, die er indess nicht zu Ende führen konnte, so dass er eine Fortsetzung der Untersuchung über die Identität oder Nichtidentität beider Säuren für wünschenswerth hält. (Journ. prakt. Chem. **24.** 38 bis 44. 10. Juni. [März.] Proskau.)

Henry B. Hill, *Furfurol und einige seiner Derivate.* (Forts. von S. 422.) *Dibrommaleïnsäure;* Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Mucobromsäure (Silberoxyd giebt Dibrommaleïnsäure); Zersetzung durch Hitze; Einwirkung von Bariumhydrat; diese verläuft in folgender Weise: die erste Einwirkung scheint in einer Bindung von Wasser unter Bildung von Dibromakrylsäure und Ameisensäure zu bestehen:

$$C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3H_2Br_2O_2 + CH_2O_2.$$

Hierauf folgt unmittelbar, selbst in der Kälte, der Austritt von Bromwasserstoff:

$$C_3H_2Br_2O_2 - HBr = C_3HBrO_2.$$

Die Brompropiolsäure wird dann entweder durch Hitze zersetzt:

$$C_3HBrO_2 = C_2HBr + CO_2$$

oder in Malonsäure umgewandelt:

$$C_3HBrO_2 + 2H_2O = C_3H_4O_4 + HBr.$$

(Amer. Chem. Journ. **3.** 98—123. Mai.)

R. B. Warder, *Geschwindigkeit der Verseifung von Essigäther.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1361—65. 27. Juni. [25. Mai.] North Bend, Ohio.)

Berthelot, Ueber das *Aethylsuperoxyd.* Die Einwirkung von Ozon auf Aether ist schon von Babo (1863) gemacht worden, welcher bemerkte, dass dabei Wasserstoffsuperoxyd entsteht. Vf. hat erkannt, dass diese Bildung nicht unmittelbar ist, denn der Aether, selbst wasserfreier, absorbirt allmälig Ozon, und das Wasserstoffsuperoxyd entsteht nur aus Wasser, welches durch die Zersetzung eines Zwischenproductes gebildet wird. Nachdem er neuerlich wieder auf diesen Gegenstand zurückgekommen ist, ist es ihm gelungen, dieses Zwischenproduct zu isoliren. Man stellt es dar, indem man einen langsamen Strom von absolut trocknem und stark ozonisirtem Sauerstoff durch wasserfreien Aether leitet. Die Absorption des Ozons ist langsam, aber vollständig. Man fährt mehrere Stunden

damit fort, bis aller Aether durch Verdampfen verschwunden ist. Es bleibt eine dichte, syrupartige, mit Wasser mischbare Flüssigkeit zurück, welche *Aethylsuperoxyd* ist. Dieser Körper wird bei —40° zähe, ohne zu krystallisiren. Im Glasrohre erhitzt, destillirt er theilweise über, aber der Versuch schliesst meistens mit einer plötzlichen, sehr lebhaften Explosion. Das Aethylsuperoxyd ist in Wasser löslich und sersetzt sich damit in Alkohol und in Wasserstoffsuperoxyd, welche man von einander durch vorsichtige Destillation trennen kann. Der Alkohol geht zuerst mit dem Wasser über, während fast die ganze Menge des Wasserstoffsuperoxydes in der Retorte zurückbleibt. Das Aethylsuperoxyd enthält nur sehr geringe Spuren von Aldehyd, Essigäther und Essigsäure, welche gleichzeitig mit entstanden sind. Seine wässerige Lösung verhält sich den Reagentien gegenüber wie Wasserstoffsuperoxyd: sie zerstört Kaliumpermanganat unter Aufschäumen, wandelt Chromsäure in Ueberchromsäure um etc. Diese zwei Reactionen wurden benutzt, um wenigstens annähernd die Menge des activen Sauerstoffes zu bestimmen, welche im Aethylsuperoxyd enthalten ist. Eine bei gewöhnlicher Temperatur mit stark angesäuertem Mangansuperoxyd ausgeführte Bestimmung ergab 11,0 p. c. Die Bestimmung mit Chromsäure wurde auf Grund einer colorimetrischen Vergleichung ausgeführt, indem man eine Parallelprobe mit reinem Wasserstoffsuperoxyd machte. Dieser Process bietet, obwohl sehr unvollkommen, immerhin ein Mittel zur Controle für die erste Bestimmung dar, welche um so nöthiger ist, weil auch der Aldehyd das Kaliumpermanganat reducirt. Es wurden 10 p. c. activer Sauerstoff gefunden. Endlich wurde auch noch der Alkohol durch zwei fractionirte Destillationen abgeschieden und in dem Rückstande das Wasserstoffsuperoxyd bestimmt, wobei man 9,0 p. c. activen Sauerstoff fand, so dass jedenfalls etwas während der Destillation mit übergegangen oder auch zerstört worden ist. Das Gewicht des Alkohols betrug mehr als das zehnfache von dem des activen Sauerstoffes. Hiernach kann man annehmen, dass das Aethylsuperoxyd ein Sesquioxyd ist, entstanden nach der Formel $2C_4H_5 + O_3$ oder $4C_4H_5 + O_6 = C_{16}H_{20}O_6$, welche 9,8 p. c. disponiblen Sauerstoff verlangt. Die Reaction auf Wasser würde dann nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{20}O_6 + 3H_2O_2 = 4C_4H_6O_2 + H_2O_4$$

von statten gehen. (C. r. **92.** 895—97. [11.*] April.)

A. Würtz, Ueber den *Dialdanalkohol.* Unter dem Namen Dialdan hat Vf. ein Condensationsproduct des Aldols beschrieben, welches 2 Mol. Aldol minus 1 Mol. Wasser:

$$2C_4H_8O_2 = C_8H_{14}O_3 + H_2O$$

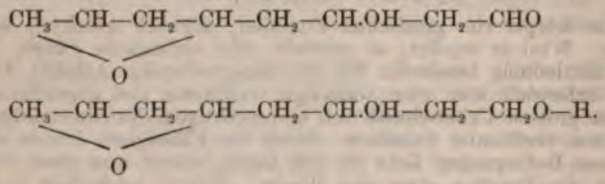
enthält. Es ist ein Körper von gemischter Function, zugleich Aldehyd, secundärer Alkohol und Aether. Wird er oxydirt, so entsteht eine einbasische Säure, $C_8H_{14}O_4$. In der vorliegenden Mittheilung beschreibt Vf. den entsprechenden Alkohol, $C_8H_{16}O_3$. Um ihn zu erhalten, behandelt man eine wässerige, verdünnte und abgekühlte Lösung von Dialdan mit einem grossen Ueberschusse von einprocentigem Natriumamalgam unter allmäligem Zusatze von verdünnter Salzsäure, damit die Flüssigkeit immer schwach sauer bleibt. Unter diesen Bedingungen färbt sie sich kaum, nimmt man etwa 50 g Dialdan in Arbeit, so dauert die Reaction etwa eine Woche. Zuletzt neutralisirt man genau und verdampft im Wasserbade zur Syrupdicke. Es scheidet sich Chlornatrium ab, welches man vollständig durch Zusatz von absolutem Alkohol fällt. Nachdem letzterer aus der Lösung durch Destillation beseitigt ist, erhält man einen syrupartigen Rückstand, den man im Vacuum destillirt. Ein beträchtlicher Theil geht zwischen 160 und 175° über (bei 10 mm). Es ist eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit, welche nach 14 Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt; diese trennt man durch Abpressen von der Mutterlauge. 50 g Dialdan lieferten 25 g der Fraction 160—172°. Das Thermometer steigt, nachdem diese übergegangen ist, rasch, die Masse in der Retorte beginnt zu schäumen und steigt über, so dass man die Destillation nicht fortsetzen konnte. Es blieb schliesslich eine braune, amorphe, fast feste Masse zurück. Der obige, durch Abpressen gereinigte krystallinische Körper ist weiss, zerfliesslich, in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, sehr löslich auch in Aether. Man kann ihn in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, wenn man zu seiner ätherischen Lösung einen Ueberschuss der weissen, krystallinischen Masse hinzusetzt und das Ganze längere Zeit sich selbst überlässt. Die Krystalle wachsen in der gesättigten Lösung. Bei 49° beginnen sie weich zu werden und sind bei 53° völlig geschmolzen. Die farblose Flüssigkeit siedet bei 162—165° (bei 10 mm). Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_{16}O_3$. Der Körper entsteht durch Fixation von 2 Atomen Wasserstoff auf 1 Mol. Dialdan. Die alkoholische Function wird durch folgenden Versuch bestätigt. In einer geschlossenen Röhre wurde der Körper mit seinem sechsfachen Gewichte Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang erhitzt, dann im Vacuum destillirt, bis das Thermometer auf 80° stieg. Der Rückstand wurde mit einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat versetzt und das Ganze dann mit Aether geschüttelt. Die ätherische,

braun gefärbte Lösung erhitzte man im Wasserbade und destillirte im Vacuum. Alles ging zwischen 158 und 160° (20 mm) über, in Form einer farblosen, etwas dicken, neutralen Flüssigkeit, welche bei der Analyse die Formel $C_8H_{14}(C_2H_3O)_2O_3$ gab. Das ist die Formel eines Diacetats.

Durch Salpetersäure wird der Dialdanalkohol sehr lebhaft angegriffen, durch Phosphorpentachlorid gleichfalls unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung von Phosphoroxychlorid. Wenn man die Reaction durch Abkühlen mässigt, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar und giebt nach der Zersetzung des Phosphoroxychlorids durch Wasser ein farbloses, dickflüssiges Chlorid, welches noch nicht analysirt werden konnte. Die wässerige Lösung des Dialdanalkohols reducirt ammoniakalisches Silbernitrat nicht. Der Dialdanalkohol fixirt beim Erhitzen auf 150° mit schwach angesäuertem Wasser kein Wasser. Die Constitution dieses Alkohols ist offenbar analog der des Dialdans, von dem er derivirt. Der Vf. hat bereits früher sich dahin ausgesprochen, dass man das Dialdan als Dialdol minus Wasser ansehen könne, der Dialdol selbst resultirt durch Zusammentreten von 2 Aldolmolekülen, wie dieser seinerseits aus 2 Mol. Aldehyd entsteht. Der normale Dialdol würde demnach sein:

$$CH_3-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_2-CHO.$$

Durch Entwässern kann eins der Hydroxyle ein Atom Wasserstoff einer benachbarten Gruppe entziehen. Es würde daraus folgen, dass die beiden Gruppen, welche in dieser Weise auf einander unter Wasserverlust reagirt haben, durch doppelte Bindung vereinigt bleiben. Der Dialdan würde in diesem Falle eine nicht gesättigte Verbindung sein. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass dem so ist, denn man weiss, dass derartige, nicht gesättigte Körper sehr leicht Brom fixiren, was beim Dialdan und dem Dialdanalkohol nicht der Fall ist. Setzt man Brom zu einer ätherischen Lösung von Dialdanalkohol, so dass letzterer im Ueberschusse bleibt, so beobachtet man eine schwache Wärmeentwickelung, aber die Flüssigkeit bleibt orange gefärbt. In dieser Weise verhalten sich gesättigte Körper, in denen 2 Atome Kohlenstoff mit doppelter Bindung enthalten sind, nicht. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass der Aldehyd und der Alkohol, um die es sich hier handelt, zu dieser Kategorie von Verbindungen gehören. Man muss also wohl annehmen, dass die Entwässerung des Dialdols auf Kosten der beiden Hydroxyle erfolgt, und dass der Dialdan ein wahrer Aether des Dialdols ist. Ist dies der Fall, so kommen dem Dialdan und dem Dialdanalkohol folgende Formeln zu:*



Der Dialdanalkohol ist zugleich ein primärer Alkohol, ein secundärer Alkohol und ein Aether, und diese Hypothese steht im Einklange mit folgenden Thatsachen: er fixirt direct weder Brom noch Wasserstoff. Durch Fixirung von Wasserstoff würde ein dreiatomiger gesättigter Alkohol, $C_8H_{18}O_3$, entstehen, und man könnte die Bildung eines solchen Körpers bei derselben Reaction erwarten, durch welche der Dialdanalkohol entsteht, nämlich durch Einwirkung von überschüssigem Wasserstoff auf letzteren selbst. In der Annahme, dass die syrupartige Flüssigkeit, welche die Krystalle des Dialdans imprägnirt, vielleicht dieser gesättigte, dreiatomige Alkohol sein könnte, hat Vf. das Papier, welches zum Abpressen gedient hat, mit Wasser extrahirt, die Lösung im Vacuum verdampft und

* Der normale Dialdol entsteht durch Zusammentreten der Aldehydgruppe CHO eines Moleküls Aldol, $CH_3-CH.OH-CH_2-CHO$, mit der Gruppe CH_3 eines zweiten Moleküls Aldol. Ein isomerer Körper könnte sich durch Zusammentreten der Gruppe CHO eines Moleküls Aldol mit einer Gruppe CH_2 des zweiten Moleküls Aldol bilden. Der so entstehende Körper würde demnach die Formel:

$$CH_3-CH.OH-CH-CHO$$
$$|$$
$$CH.OH-CH_2-CH.OH-CH_3$$

haben. Der Dialdan könnte das Aetherderivat des dissymetrischen Dialdols sein. Man kennt keine Mittel, diese Hypothese zu verificiren, welche mit der gemischten Function des Dialdans, der zugleich Aldehyd, secundärer Alkohol und Aether sein würde, übereinstimmt.

den Rückstand ebenfalls im Vacuum destillirt; alles ging zwischen 160 und 165° bei 10 mm Druck über, und das Destillationsproduct zeigte genau die Zusammensetzung des Dialdanalkohols. Es erstarrt wieder in Berührung mit Dialdanalkoholkrystallen zu einer krystallinischen Masse, und hieraus geht hervor, dass eine Fixation von Wasserstoff nicht stattgefunden hat. (C. r. **92**. 1371—74. [13.*] Juni.)

Ad. Würtz, Ueber die *Darstellung des Aldols*. Die Darstellung des Aldols, an sich sehr leicht, verlangt gewisse Vorsichtsmaassregeln, welche man beachten muss: die Ausbeute und selbst die Eigenschaften des Productes variiren beträchtlich mit den Verhältnissen des Gemenges und besonders mit der Dauer der Reaction. Der Aldehyd, von dem man ausgeht, wird mit seinem gleichen Gewichte Wasser von 0° gelöst und dieses Gemenge in kleinen Portionen zu 2 Thln. gewöhnlicher, gut abgekühlter Salzsäure gesetzt (geht man von dem Paraldehyd aus, so mischt man ihn mit einem abgekühlten Gemenge von 2 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Wasser); man lässt das Gemenge im Lichte stehen. Die Salzsäure beginnt alsbald zu wirken, und alles hängt von der Dauer dieser Wirkung ab. In welcher Weise dies der Fall ist, wird aus den folgenden Resultaten hervorgehen. 2 kg Aldehyd und 2 kg Wasser wurden mit 2 kg Salzsäure in der angedeuteten Weise gemischt und das Gemenge 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur (15°) sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Flüssigkeit, die sich gelb gefärbt hatte, verdünnt, mit Natriumcarbonat neutralisirt und in mehrmaliger Wiederholung mit Aether erschöpft. In dieser Weise erhielt man 100 g eines Productes, welches im Vacuum unterhalb 85° überging, ferner 497 g Aldol, zwischen 85 und 105° und 100 g einer Fraction zwischen 105—180° (bei 10 mm Druck). Der so erhaltene Aldol war anfangs ganz klar, er begann sich aber bald freiwillig zu erhitzen und war anderen Tages zu einer syrupartigen, sehr dicken Flüssigkeit geworden, die vollkommen farblos und vollständig löslich in Wasser war. Während der Neutralisation schied sich nur eine geringe Menge harziger Substanz aus. — 2 g desselben Aldehyds wurden wie vorher behandelt und derselbe 5 Tage lang stehen gelassen. Die braunschwarz gefärbte Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und neutralisirt; es schied sich hierbei zuerst eine beträchtliche Menge eines schwarzen Harzes und dann eine schwach gefärbte krystallinische, harzige Substanz aus. Die filtrirte und neutralisirte Flüssigkeit gab beim Erschöpfen mit Aether 320 g Aldol (85—105°) und 70 g eines Productes, welches zwischen 105 und 190° (bei 10 mm) überging. Das mit siedendem Wasser methodisch erschöpfte Harz gab 117 g krystallisirten Dialdan. — Bei einer dritten Operation mit 2 g Aldehyd liess man das Gemenge 12 Tage lang stehen und erhielt nur 75 g Aldol (85—110°), welcher verhältnissmässig flüssig blieb und deutlich nach Crotonaldehyd roch. Er ist nicht ganz löslich in Wasser. Ein solcher Aldol spaltet sich sehr leicht in Crotonaldehyd und in Wasser. Im Wasserbade verschwand er zum grossen Theile, und ein starker Geruch nach Crotonaldehyd machte sich bemerklich. Die beiden, in den letzten Operationen erhaltenen Arten von Aldol zeigen also in ihren Eigenschaften gewisse Differenzen, welche ohne Zweifel auf ungleiche Wärmeverluste zurückzuführen sind.

Der Vf. wird später über analoge Differenzen berichten, welche sich bei den Paraldolen zeigen, die diesen Aldolen entsprechen, und welche sich beim Erhitzen nicht in der gleichen Weise verhalten. Wie dem auch sei, so repräsentirt die Bildung des Aldols unter dem Einflusse von Salzsäure eine eigenthümliche Art der Synthese, welche der Beachtung werth ist. Die Salzsäure fixirt sich zuerst auf dem Aldehyd, wie dies Hanriot vor kurzem gezeigt hat, und das so erhaltene Chlorhydrin reagirt auf ein zweites Molekül Aldehyd, wobei sich Aldol bildet und Salzsäure regenerirt wird. Diese Reactionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$CH_3{-}CHO + HCl = CH_3{-}CH{<}{}^{OH}_{Cl},$$

$$CH_3{-}CH{<}{}^{OH}_{Cl} + CH_3{-}CHO = CH_3{-}CH{\cdot}OH{-}CH_2{-}CHO + HCl.$$

Die Salzsäure, die wechselweise gebunden und wieder abgeschieden wird, ist hiernach das Agens, welches die Bildung einer Hydroxylgruppe auf Kosten von 2 Mol. Aldehyd veranlasst. (C. r. **92**. 1438—39. [20.*] Juni.)

C. Böttinger, *Einführung aromatischer Kohlenwasserstoffe in fette Keton- und Aldehydsäuren*. Durch Condensation der Dibrombrenztraubensäure mit Benzol entsteht *Dibromatrolactinsäure:*

$$CHBr_2{-}CO{-}COOH + C_6H_6 = CHBr_2{-}C(OH)C_6H_5{-}COOH,$$

welche beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und *Acetophenonbromür*, $CH_2Br{-}CO{-}C_6H_5$, zerfällt und durch Reduction mit Natriumamalgam in Atrolactinsäure, $CH_3{-}C(OH)C_6H_5{-}COOH$, übergeht. — Dieses Resultat hat den Vf. zu wei-

teren Versuchen mit Glyoxylsäure, Mesoxalsäure etc. veranlasst. Letztere nimmt leicht die Elemente des Toluols auf. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1235—40. 13. Juni. [21. Mai] München.)

E. Reboul, Untersuchungen über die *tertiären Monamine:* 1. Einwirkung von *Triäthylamin auf die Monobrompropylene.* Da die tertiären Monamine keinen typischen Wasserstoff mehr enthalten, so müssen sie sich eignen, und eignen sich auch in der That zu glatten Spaltungen, wenn man sie auf Chlor-, Brom- oder Jodderivate von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe einwirken lässt. Die klassischen Arbeiten von Hofmann haben gezeigt, dass sie sich mit den Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffäthern der einatomigen primären Alkohole einfach vereinigen, um Chloride, Bromide oder Jodide der quaternären Ammoniumbasen zu geben. Nun aber deriviren diese Aether von Kohlenwasserstoffen, welche Chlor, Brom oder Jod an der Stelle von Wasserstoff in einer CH_3-Gruppe enthalten. Es fragt sich, ob sie sich ebenso verhalten, wenn diese Substitution in einer CH_2- oder CH-Gruppe stattgefunden hat. Hieran ist von vornherein zu zweifeln, und eine grosse Zahl neuer Thatsachen, die der Vf. in späteren Arbeiten mitzutheilen gedenkt, wird beweisen, dass die Reactionen ganz andere sind, und überdies wird sich dadurch eine leicht zu constatirende charakteristische Differenz zwischen den Halogenäthern der primären, und der secundären und tertiären Alkohole nachweisen lassen. Die Reactionen werden etwas verwickelter, wenn man zu den Di- oder Trichlor-, resp. -Bromderivaten der Kohlenwasserstoffe übergeht. Der Vf. wird hierauf eingehen, nachdem er die für die einfach substituirten Derivate gemachten Beobachtungen besprochen hat.

Die Monobromderivate des Propylens, von denen 3 bekannt sind, bieten sich ganz naturgemäss zuerst der Untersuchung dar: das α-Brompropylen, $CH_3—CBr = CH_2$ (Siedep. 48°), das β-Brompropylen, $CH_3—CH = CHBr$ (Siedep. 60°), welches Vf. in früheren Abhandlungen beschrieben hat und deren Gemenge das gewöhnliche Brompropylen ist, endlich das Allylbromid, $CH_2Br—CH = CH_2$. Als tertiäres Monamin wählte er Triäthylamin, welches zwischen 91 und 92° siedet.

1. β-Brompropylen, $CH_3—CH = CHBr$, Siedep. 60°, wurde mit einem geringen Ueberschusse von Triäthylamin in eine Glasröhre eingeschlossen. Beide Flüssigkeiten mischen sich vollständig. Beim Erhitzen auf 100° beginnt eine langsame Abscheidung von bromwasserstoffsaurem Triäthylamin in Krystallnadeln', zugleich entsteht Allylen, welches durch den gelben Niederschlag charakterisirt wird, den es mit ammoniakalischem Kupferchlorür bildet. Die Reaction beschleunigt sich, wenn man das Gemenge in Gegenwart von überschüssigem absoluten Alkohol 18 Stunden lang auf 140° erhitzt. — Das α-Brompropylen, $CH_3—CBr = CH_2$, Siedep. 48° liefert dieselben Resultate. HBr wird eliminirt und verbindet sich mit Triäthylamin unter Bildung von Allylen, $CH_3—C\equiv CH$. Das Triäthylamin wirkt also wie Kali auf die beiden gebromten Propylene, indem es ihnen HBr entzieht.

2. Das Allylbromid, $CH_2Br—CH = CH_2$, bei welchem das Brom in der CH_3-Gruppe substituirt ist, verhält sich gegenüber Triäthylamin ganz anders. Beide Flüssigkeiten, welche sich gut mischen, geben sofort eine Trübung, und bald darauf eine Krystallisation. Nach 4—5 Minuten ist die Röhre so heiss, dass man sie nicht mehr in der Hand halten kann, unter lebhaftem Sieden gesteht das Ganze zu einer weissen Masse. Dies kann als *Vorlesungsversuch* dienen. Oeffnet man die Röhre nach dem Erkalten, so lässt sich kein Druck darin nachweisen, und beim Lösen in Wasser und Abdampfen bei 100° erhält man ein weisses, krystallinisches, sehr zerfliessliches Salz, welches das *Triäthylallylammoniumbromid,* $BrN(C_2H_5)_3(C_3H_5)$, ist. Durch Silberoxyd wird es bei Gegenwart von Wasser in das Oxydhydrat umgewandelt, dessen Salze noch nicht untersucht sind. Das Allylchlorid reagirt nicht so energisch auf das Triäthylamin wie das Bromid. Die Einwirkung ist bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, denn nach Verlauf von 12 Stunden hat sich kein beträchtlicher krystallinischer Absatz gebildet. Erhitzt man aber in geschlossener Röhre auf 100°, so verwandelt sich nach 4—5 Stunden das Ganze in eine feste Masse. Das weisse, über Schwefelsäure getrocknete Salz ist blätterig und sehr zerfliesslich. Es giebt mit Platinchlorid einen reichlichen, dunkel gelblichen Niederschlag, welcher in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem Alkohol leichter löslich ist. Die durch Abkühlung erhaltenen Krystalle sind dunkel orangegelb. Unter dem Mikroskop erscheinen sie wie gestreifte Blättchen mit rhombischer Basis. Sie sind das Chloroplatinat, $[N(C_2H_5)_3(C_3H_5)]_2,PtCl_4$.

Wird Allyltriäthylammoniumbromid für sich oder bei Gegenwart von wässerigem Kali erwärmt, so verhält es sich anders als die quaternären Ammoniumbromide. In einer späteren Mittheilung wird der Vf. die zahlreichen Producte namhaft machen, welche hierbei entstehen, er wird dann zugleich zeigen, dass das Isopropyljodid, $CH_3—CHJ—CH_3$, welches das Jod in der CH_2-Gruppe enthält, mit Triäthylamin keine quaternären Am-

moniumjodide giebt, sondern HJ in Form von jodwasserstoffsaurem Triäthylamin verliert und sich in Propylen, $CH_3—CH=CH_2$, verwandelt. (C. r. **92**. 1422—24. [13.*] Juni.)

Studie über Energie producirende chemische Processe,

von

F. Wald.

(Forts. aus vor. Nr.)

Wollte man denselben Versuch mit einem anderen Gasgemenge anstellen, dessen Moleküle wegen der grösseren Gewichtsdifferenz auch grössere Unterschiede in den Geschwindigkeiten zeigen, so wird die Stauung zu schwach sein. In einem Gemenge von Sauerstoff mit Wasserstoff werden die Moleküle des letzteren Gases den Sauerstoffmolekülen weit vorauseilen, und ehe diese nachkommen, wird die Stauung der Wasserstoffmoleküle ganz vorbei sein.

Ich will noch einiges über die Grösse der Flammen beifügen, und zeigen, dass auch in diesem Punkte meine Anschauungen den Thatsachen besser entsprechen, als die gewöhnlichen Ansichten. Man vermag an der Hand der gewöhnlichen Theorie für die verschiedenen Grössen zweier Flammen keinen anderen Grund anzugeben, als dass das eine Gas mehr, das andere weniger von dem die Verbrennung unterhaltenden Gase braucht, und umgekehrt. Aber als Beweis, dass diese Erklärung nicht genügt, will ich folgende Thatsachen (nach dem Handbuche von Gmelin-Kraut) anführen: Wasserstoff giebt in Sauerstoff eine viel kleinere Flamme als ölbildendes Gas (1 Maass H_2 braucht $^1/_2$ Maass O_2, ölbildendes Gas braucht 3 Maass O_2 zur Verbrennung). Die Flamme des Wasserstoffes im Sauerstoffe ist kleiner als in der Luft, aber es zeigt sich die Ausnahme, dass das Wasserstoffgas in der Luft eine kleinere Flamme giebt als im Chlor oder Stickoxydulgas, wobei 1 Maass Wasserstoff 2.4 Maass Luft und nur 1 Maass Chlor oder Stickoxydulgas braucht.

Diese Erscheinungen erklären sich sehr einfach, wenn man bedenkt, dass zu den betrachteten Processen viel mehr Moleküle nothwendig sind, als man gewöhnlich annimmt. Es braucht ein Molekül ölbildendes Gas, C_2H_4, nicht nur mehr Sauerstoffmoleküle zur Verbindung, sondern auch mehr Abkühlungsmoleküle als der Wasserstoff; es liefert nämlich weitaus mehr Wärme (334 800 Wärmeeinheiten gegenüber 68 360 Wärmeeinheiten als Verbrennungswärme des Wasserstoffes), muss also nothwendiger Weise eine grössere Flamme liefern. Die Flamme des Wasserstoffes in der Luft muss nothwendiger Weise grösser sein, als die im Sauerstoffe, denn sobald im Sauerstoffe $2\,H_2$ mit der entsprechenden Zahl anderer (H_2 oder O_2) Moleküle zusammentrifft, kann das erste beste Sauerstoffmolekül zur Verbindung dienen; in der Luft sind aber auf je ein O_2 etwa $4\,N_2$ vorhanden, und daher wird sehr oft das günstige Zusammentreffen der Moleküle erfolglos bleiben, weil der Wasserstoff nicht rasch genug Sauerstoff in der Nähe findet.

Verbrennt aber Wasserstoff im Stickoxydulgase, so liefert ein Molekül davon nicht mehr 68 360 Wärmeeinheiten, sondern um 18 000 mehr, welche durch das Zerfallen von N_2O in N_2 und O frei werden; daher bedarf der Process $H_2 + N_2O = H_2O + N_2$ für ein Molekül gebildeten Wassers zwei Moleküle zur Abkühlung mehr, als die Verbrennung im Sauerstoffe. Bei dieser entstehen aber immer zwei Moleküle H_2O auf einmal, während durch die Verbrennung in N_2O nur immer eins gebildet wird; soll daher eine bestimmte Zahl von Wasserstoffmolekülen in N_2O verbrennen, so muss *doppelt* so oft das günstige Zusammentreffen einer genü-

genden Zahl Moleküle eintreten; daher muss die Flamme von H_2 in N_2O grösser sein als in O_2.

Auch die abnorme Grösse der Wasserstoffflamme im Chlor erklärt sich aus dem Umstande, dass zu dieser Verbrennung eine grössere Zahl von Abkühlungsmolekülen nothwendig ist; da ferner diese Flamme keine so hohe Temperatur besitzt, wie jene des Knallgases ist, so findet sich auch diese Zahl seltener zusammen.

Es scheint, dass sich nach den hier entwickelten Grundsätzen auch das Entleuchten der Gasflammen durch Einleitung anderer Gase wird besser erklären lassen. Der Grund für die unvollständige Verbrennung des Gases im leuchtenden Theile der Flamme wäre der Mangel an Abkühlungsmolekülen von hinreichend niedriger Temperatur; jedes in diesen Theil der Flamme eindringende Luftmolekül muss nämlich durch den äusseren Saum der Flamme gehen, und nimmt dabei eine hohe Temperatur an, daher können dann im inneren Theile nur Processe stattfinden, die wenig Wärme liefern, also nur unvollständige Verbrennungen. Mengt man aber das Leuchtgas mit einem anderen Gase, dann fällt dieser Grund weg, und das Leuchten hat ein Ende. Wenigstens spricht für diese Erklärung der Umstand, dass Wibbel mehr Sauerstoff einleiten musste, als zur Verbrennung der leuchtenden Theilchen nothwendig war. Nebenbei bemerkt, gelang es mir auch, durch einen entsprechend geformten Platindraht die Entleuchtung einer kleinen Flamme zu bewirken; sobald der Draht erglühte, begann das Leuchten wieder.

Die Ausführungen im Eingange dieser Abhandlung lassen erkennen, dass doch zeitweilig in einem Körper oder an dessen Berührungsstellen mit einem anderen, das Zusammentreffen der zu irgend einem Processe genügenden Zahl von Molekülen eintreten kann; daher können diese Processe (Oxydationen, Fäulniss etc.) langsam vor sich gehen, ohne dass eine äussere Veranlassung dazu vorhanden wäre. Da hierbei immer Wärme frei wird, so kann sich die Zahl zusammenstossender Moleküle steigern, und eine Selbstentzündung oder Selbstexplosion eintreten.

Ein Process kann natürlich auch dadurch ermöglicht werden, dass ein bereits stattfindender chemischer Vorgang durch Wärmeproduction das Zusammentreffen der nöthigen Zahl von Molekülen bewirkt; auf diese Art pflanzen sich z. B. Verbrennungen fort. Aehnlich erklärt sich die Selbstentzündung des Natriums im feuchten Chlorgase; im trocknen Chlor entzündet es sich erst bei 200° C. Ohne Zweifel findet hierbei zuerst folgender Process statt: $Na_2 + 2H_2O = 2NaHO + H_2$. Dieser ist erfahrungsgemäss schon bei gewöhnlicher Temperatur möglich (er liefert nur etwa 67 000 Wärmeeinheiten, gegenüber den 2.97690 = 195 380 Wärmeeinheiten des Processes $Na_2 + Cl_2 = 2NaCl$; die in Betracht kommenden Dissociationstemperaturen von NaHO und NaCl sind wenigstens nicht so sehr verschieden, um das für NaHO günstige Verhältniss der producirten Wärmemengen zu paralysiren — somit stimmt auch hier meine Ansicht mit den Thatsachen; der erstere Vorgang ist sehr gut bei Temperaturen möglich, bei welchen der zweite noch nicht eintreten kann). Die bei diesem Vorgange frei werdende Wärmemenge erhitzt das Natrium so weit, dass auch für den zweiten Vorgang genug Moleküle zusammentreffen, daher die Verbrennung auch eintritt.

Ich zeigte, dass in dem Falle, als zu einem Processe nicht genug Abkühlungsmoleküle vorhanden sind, diese zwar Wärme aufnehmen, aber die Rückbildung der ursprünglichen Verbindungen nicht hindern können, dass aber die rückgebildeten Moleküle eine entsprechend niedere Temperatur annehmen. Dadurch ist aber eine Temperaturdifferenz gegeben, welche nach dem Vorangehenden eine Vergrösserung der Zahl zusammenstossender Moleküle zur Folge haben wird; sie wird um so *grösser sein*, je mehr Energie der Process entwickeln kann, und kann selbst genügen, *diesen Process* zu ermöglichen, d. h. ein Process kann das Zusammentreffen der

nöthigen Zahl Moleküle selbst bewirken. Hieraus erklärt sich dann die Erscheinung, dass viele Processe mit sehr grosser Energieproduction, ebenso leicht aber mit Verbrennung oder Explosion eintreten, wie Vorgänge mit sehr kleiner Energieentwickelung.

Ein hierher gehöriges Beispiel scheint die Verbrennung des Silicomethans, SiH_4, zu sein. Zahlen über die Verbrennungswärme dieses Körpers stehen mir zwar nicht zur Verfügung, aber man bekommt eine ungefähre Vorstellung von derselben, wenn man bedenkt, dass die von Si über 219 000 Wärmeeinheiten, die von H_4 über 136 000 Wärmeeinheiten beträgt. Kommt nun dieser Körper im reinen Zustande in Berührung mit Luft, so erhöht er die Zahl zusammenstossender Moleküle; unterstützt man diese Wirkung durch eine geringe Temperaturerhöhung (z. B. durch Einführung einer heissen Messerklinge), so tritt Explosion ein. Ist aber das Gas mit Wasserstoff gemengt, dann ist selbst dieses nicht nothwendig: die Erhöhung der Zahl zusammenstossender Moleküle genügt zur Entzündung des freien Wasserstoffes, der selbst wieder den Silicomethan zur Explosion bringt.

Ein anderes Beispiel dieser Art liefert das Chlortrioxyd, Cl_2O_3, welches schon durch die blosse Gegenwart leicht oxydirbarer Körper (Phosphor, Arsen etc.) zur Explosion gebracht wird; zum Theil verhält sich auch das Chlormonoxyd in dieser Weise. Beide können durch das Zerfallen in ihre Bestandtheile eine beträchtliche Wärmemenge liefern; stehen sie mit einem der genannten Körper in Berührung, so tritt momentan eine Oxydation mit sehr grosser Energieproduction ein; sie entwickelt nämlich so viel Wärme, als die betreffende (sehr grosse) Verbrennungswärme mehr der Zerfallswärme des Chloroxydes beträgt; auch das frei werdende Chlor kann momentan in Verbindung eingehen. Wegen Mangels an Abkühlungsmolekülen werden zwar diese Processe sofort rückgängig, aber die entstandene Vermehrung der Zahl zusammenstossender Moleküle genügt, um diese Processe im nächsten Augenblicke zu ermöglichen, oder es tritt Explosion des Chloroxydes ein.

III.

Die bisherigen Ausführungen über die Mittel, einen chemischen, viel Energie producirenden Vorgang zu Ende zu führen, bezogen sich nur auf die Hervorbringung der Zusammenstösse einer genügenden Zahl von Molekülen. Doch hat man noch ein Mittel zur Verfügung: Man kann die producirte Energie statt in Wärme in chemische Arbeit oder einen galvanischen Strom umsetzen und so einen Theil oder alle Abkühlungsmoleküle entbehrlich machen.

Um das erstere zu bewirken, braucht man nur neben dem productiven Hauptprocesse einen consumirenden Nebenprocess verlaufen zu lassen; man kommt so zu der Folgerung, dass ebenso wie ein producirender Hauptprocess Bedingung für die Möglichkeit eines consumirenden Nebenprocesses sein kann, auch umgekehrt oft die Einleitung eines solchen Nebenprocesses Bedingung für die Möglichkeit des Hauptprocesses ist.

Ein Beispiel solcher theilweisen Umwandlung der frei werdenden Energie in Arbeit bietet die Oxydation des Schwefeldioxydes zu Trioxyd in den Bleikammern. Ich zeigte, dass der Process $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ an der Luft oder im Sauerstoffe deshalb nicht von selbst eintreten kann, weil er im ganzen etwa 14 Moleküle erfordern würde. Verwendet man aber statt des freien Sauerstoffes ein Oxydationsmittel, welches den Sauerstoff nur unter Energieaufwand abgiebt, so wird die frei werdende Energie wesentlich kleiner, und ihre Ableitung kann leichter bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden.

Ein derartiges Oxydationsmittel ist das Stickstoffdioxyd, NO_2, welches bei der Reduction zu Stickoxyd, NO, etwa 19 100 Wärmeeinheiten bindet; daher werden bei dem Processe $SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO$ statt 32 160 Wärmeeinheiten nur noch 13 060 Wärmeeinheiten frei. Von dieser nehmen aber das entstandene SO_3 und NO gerade genug auf, dass bei Gegenwart eines einzigen überzähligen Moleküls Wasserdampf die Temperatur 800°C. nicht überschreitet; es ist also unter diesen Umständen der Process sehr leicht möglich.

Eine andere derartige Erscheinung ist die Verbrennung des krystallisirten Siliciums im Kohlendioxyde, welche schon bei Rothgluth eintritt, während die Verbrennung desselben Körpers im Sauerstoff selbst bei Weissgluth nur oberflächlich und langsam stattfindet. Der letztere Vorgang liefert etwa 219 000 Wärmeeinheiten; bei der Verbrennung im Kohlendioxyde werden dagegen wegen der Reduction von $2\,CO_2$ zu $2\,CO$ nur etwa 85 400 Wärmeeinheiten frei (der consumirende Nebenprocess $2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$ erfordert einen Energieaufwand von 133 600 Wärmeeinheiten). Es kann somit die Verbrennung des Siliciums im CO_2 rasch und leicht unter solchen Umständen stattfinden, unter welchen die Verbrennung im Sauerstoffe gar nicht gelingt.

In derselben Weise erklärt sich die räthselhafte Erscheinung, dass das krystallisirte Silicium von dem Kaliumcarbonat schon bei Temperaturen angegriffen wird, bei welchen es selbst dem schmelzenden Salpeter widersteht; es muss eben dem Kaliumcarbonat den Sauerstoff unter Energieaufwand entreissen, während er ihm vom Salpeter förmlich aufgedrängt wird.

Auch die besprochene Bildung vom Natriumhydroxyd durch Zerlegung des Wassers ist ein Beispiel dieser Art; die Auflösung des Wassermoleküls in seine Bestandtheile ist der consumirende Nebenprocess.

Hierher gehört wohl auch die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Ammoniak zu Cyan und Wasser in einer Flamme ($2\,CO + 2\,NH_3 + O = C_2N_2 + 3\,H_2O$, oder vielmehr das Doppelte hiervon). Hier wären die Zerlegung von $4\,CO$ und Bildung von $2\,C_2N_2$ die consumirenden Nebenprocesse (Energieaufwand von 120 600 und 164 000 Wärmeeinheiten) zur Ammoniakverbrennung als Hauptprocess, so dass die Oxydation von $4\,NH_3$ nur 15 000 bis 20 000 Wärmeeinheiten statt über 300 000 liefern würde. Dabei wären gar keine Abkühlungsmoleküle nothwendig; die grosse Zahl der direct in den Process eingreifenden Moleküle kann in einer Flamme sehr gut zusammentreffen, und ist daher von diesem Standpunkte der Process sehr gut möglich.

Es scheint übrigens, dass neben stark Energie producirenden Vorgängen oft von selbst consumirende Nebenprocesse eintreten und so den Hauptvorgang erleichtern. Bei Gegenwart von Stickstoff entsteht z. B. bei der Knallgasexplosion immer Salpetersäure; dies wäre freilich ein producirender Vorgang, da aber eine sehr grosse Zahl von Molekülen nothwendig wäre, wenn dieser Körper durch einen einzigen Process entstehen sollte ($H_2 + 3\,O_2 + N_2 = 2\,HNO_3$, also 5 Moleküle nebst sehr vielen Abkühlungsmolekülen), so wird man wohl annehmen müssen, dass zuerst Stickoxyde entstehen, aus welchen dann durch einen Secundärprocess Salpetersäure gebildet wird. Da die Bildungswärme der Stickoxyde durchwegs negativ ist, so ist ihre Entstehung ein consumirender Nebenprocess. Aehnlich verhält es sich auch mit der Bildung des Ammoniumnitrites in der Flamme des Wasserstoffes an der Luft.

Statt die bei einem chemischen Processe frei werdende Energie eine Arbeit verrichten zu lassen, kann man sie auch in einen galvanischen Strom verwandeln; *es ist gleichgültig*, ob dieser Strom durch einen besonderen Leiter geht, oder ob er *nur innerhalb* der umsetzungsfähigen Masse verläuft. Das letztere findet z. B. bei

der beschleunigten Wasserstoffentwicklung aus Zink- und Salz- oder Schwefelsäure statt, wenn unreines Zink verwendet oder Platin in die Flüssigkeit eingeführt wird. Aehnliche Beobachtungen wurden ja auch in Bezug auf andere Vorgänge gemacht.

Ein schlagendes Beispiel dieser Art ist aber die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, wenn dadurch ein Strom (z. B. ein Polarisationsstrom) erregt werden kann; hier drängt sich förmlich der Gedanke auf, dass die Ableitung der producirten Energie (als Strom) die Bedingung für die Verbindung beider Gase ist. Es giebt noch ein Princip zur Ermöglichung jener Processe, welche sehr viele Abkühlungsmoleküle erfordern, und zwar ist es die Zerbröckelung solcher Processe in mehrere einfachere.

Hierher gehört z. B. die Verbrennung der Cellulose, des Talges, Stearins und anderer hoch zusammengesetzter organischer Substanzen; eine Verbrennung derselben ohne vorherige Zersetzung ist unmöglich, denn sie würde eine solche Zahl von Sauerstoffmolekülen erfordern, dass nicht einmal diese, um so weniger aber noch die erforderliche Zahl Abkühlungsmoleküle zusammenzubringen wären. Ihre Verbrennung ist aber möglich, wenn sie erst in eine Reihe einfacherer Körper zerfallen, deren Oxydation, einzeln betrachtet, weitaus weniger Sauerstoff- und Abkühlungsmoleküle erfordert.

Ganz ähnliches findet bei der Darstellung der Schwefelsäure statt; ich zeigte, warum es unmöglich ist, diesen Körper auf einmal aus seinen Elementen aufzubauen; die Darstellung gelingt aber, wenn man erst SO_2, dann SO_3 und endlich $H_2O + SO_3 = H_2SO_4$ bildet.

Denkt man sich auch das Wasser aus seinen Elementen dargestellt, so zerfällt die Erzeugung von H_2SO_4 in vier Processe, die einzeln natürlich nur je einen Theil der ganzen Bildungswärme der Schwefelsäure liefern, und deren Endproducte in drei Fällen auch eine höhere Dissociationstemperatur besitzen als die von H_2SO_4 ist, daher weitaus weniger Abkühlungsmoleküle erfordern; daher sind diese Einzelnprocesse möglich, dagegen ein sie alle umfassender Process unmöglich.

Zum Theil kann man auch die Darstellungsweise des Chlors aus Salzsäure hierher rechnen. Statt des Processes $4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2$ lässt man z. B. folgende Vorgänge eintreten:

Zweimal den Process $2\,HCl + MgO = H_2O + MgCl_2$, und dann
Einmal „ „ $2\,MgCl_2 + O_2 = 2\,MgO + 2\,Cl_2$.

Dabei zerfällt also der ursprüngliche, wenigstens 5 Moleküle erfordernde Process in drei einzelne, die nur je drei Moleküle erfordern.

Dasselbe gilt von dem Deacon'schen Chlorprocesse mit Hülfe von Ziegelsteinen, die zweckmässig mit einem leicht oxydirbaren Metallsalze getränkt werden. Die mit Salzsäuredämpfen bei höherer Temperatur eintretende Luft oxydirt diese Salze (oder den Eisengehalt der Ziegelsteine), die Salzsäure reducirt sie wieder; dabei zerfällt die Oxydation (abgesehen von dem Oxydationsprocesse des Salzes) in zwei einfachere Processe von der Form $2\,HCl + O = H_2O + Cl_2$.

Endlich kann in einzelnen Fällen das Eintreten eines chemischen Processes zwischen Gasen dadurch ermöglicht werden, dass man sie in Lösung bringt, weil in Flüssigkeiten viel complicirtere Processe möglich sind; da in denselben die mittleren Molekulardistanzen kleiner sind, ist auch die Zahl der nothwendigen Moleküle leichter zusammen zu bringen. (Schluss folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Darstellung blauer Farbstoffe aus Sulfosäuren, welche durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosoderivate der tertiären aromatischen Monamine gebildet werden, von W. Conrad. (D. P. 14014. 20. Jan. 1880). Bei der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitrosodimethylanilin entsteht die Sulfonsäure der reducirten Basis, welche bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid nach Lauth (Ber. Chem. Ges. 1876. 1035) einen blauen Farbstoff liefert. — Nach dem Verfahren des Erfinders werden 10 kg Nitrosodimethylanilin in 50 kg Spiritus gelöst. Die siedende Lösung wird allmälig mit 50 kg einer wässrigen Lösung von Ammoniumsulfit (1,24 Vol.-Gew.) versetzt. Nach Beendigung der Reaction und Abdestillation des Alkohols enthält die Lösung neben schwefelsaurem und schwefligsaurem Ammoniak das Ammoniumsalz einer Sulfosäure, welche beim Erhitzen mit Mineralsäuren in schwefelwasserstofffreier Lösung in Schwefelsäure und Paramidodimethylanilin, in schwefelwasserstoffhaltiger in den blauen Farbstoff übergeht. Die wässrige Lösung des Ammoniaksalzes wird mit 80 kg Salzsäure versetzt. Nachdem die schweflige Säure, von noch vorhandenem schwefligsaurem Ammoniak herrührend, entwichen ist, wird die stark saure Lösung mit Wasser verdünnt, etwa auf das siebenfache Volum, und darauf wird unter Erwärmen in dieselbe Schwefelnatrium eingetragen (ca. 6 kg), bis ein Ueberschuss von Schwefelwassersoff am Geruch bemerklich wird. — In die erkaltete farblose, saure, schwefelwasserstoffhaltige Lösung lässt man zur Erzeugung des blauen Farbstoffes eine Auflösung von 26 kg Eisenchlorid in 200 l Wasser einfliessen. Der Farbstoff bildet sich sofort. Aus der wässrigen Lösung wird derselbe als Chlorzinkverbindung abgeschieden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1423—24. 27. Juni.)

Patente: W. J. Williams, Chester. *Fabrication von Phosphaten.* Glühen der Thonerde- etc. Phosphate mit Kochsalz, Kohle und metallischem Eisen unter Zuleiten von überhitztem Dampf, wobei sich Salzsäure entwickelt und Natriumphosphat und Natriumaluminat gebildet werden. Auslaugen des Rückstandes etc. (E. P. 993. 8. März 1880.) — J. A. W. Wolters, Dresden. *Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid.* Zersetzung von pyroschwefelsaurem Alkali mit Schwefelsäure und Destilliren: $R_2S_2O_7 + H_2SO_4 = 2RHSO_4 + SO_3$. (D. P. 7. Jan. 1880.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 35. Chemisches Central-Blatt. 31. August 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

E. Reboul, *Einwirkung der Wärme auf Allyltriäthylammoniumbromid.* Man nimmt gewöhnlich an, dass die quaternären Ammoniumbromide durch die Wärme sowohl für sich, als auch bei Gegenwart von Kali in ein Bromid eines der Alkoholradicale und ein tertiäres Ammoniak gespalten werden, welche sich je nach den Umständen in veränderlichen Mengen wieder verbinden, um das ursprüngliche Bromid zu reproduciren. Nach dem, was der Vf. für das Allyltriäthylammoniumbromid gefunden hat, glaubt er annehmen zu müssen, dass in den meisten Fällen diese Spaltung viel complicirter ist. Dieses Bromid spaltet sich in eine grosse Zahl von Körpern, wenn man es bei Gegenwart von etwas Wasser oder mit Kali destillirt. Feuchtes Allyltriäthylammoniumbromid wurde in einer tubulirten Retorte destillirt, so dass man die dabei entwickelten Gase auffangen konnte. Das Salz schmolz zuerst und zersetzte sich dann unter Aufschäumen. Mit den Wasserdämpfen gingen verschiedene Producte über, welche sich in der abgekühlten Vorlage condensirten, und ausserdem konnte ein Gas aufgefangen werden, dessen Entwicklung bis ans Ende der Zersetzung fortdauerte. In der Vorlage fand man zwei Schichten, eine wässerige, untere, und eine ölige, obere. Wenn nach dem Verschwinden allen Wassers (was sich leicht durch das Auftreten von weissen Dämpfen in der Retorte und durch Krystallisation im Retortenhalse constatiren lässt) die Vorlage gewechselt wird, so gesteht der grösste Theil des Destillates fast ganz zu einer krystallinischen Masse des ursprünglichen Bromids, welches durch die Wiedervereinigung des Allylbromids und des Triäthylamins regenerirt worden ist. Dieses ist die gewöhnliche Spaltungsart, welche übrigens auch bereits während der Wasserentwicklung statt gefunden hat, denn in der condensirten wässerigen Schicht lässt sich leicht durch mit Salpetersäure angesäuertes Silbernitrat die Gegenwart des Bromids nachweisen, welches auch beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade in Form von Krystallen zurückbleibt. Das entwickelte Gas enthält keine Spur von Allylen, es wird vollständig durch Brom absorbirt. Das erhaltene Bromid erstarrt nach Ablauf von einigen Minuten vollständig zu einer krystallinischen Masse, namentlich wenn man es durch Eis abkühlt. Es ist also Aethylenbromid und das Gas Aethylen. Die in der Vorlage condensirte Flüssigkeit besteht, wie bereits gesagt, aus zwei Schichten: einer unteren wässerigen, alkalischen, welche Allyltriäthylammoniumbromid und Ammoniak gelöst enthält, und einer oberen stark alkalischen, welche ausserdem noch Alkoholbromid enthält. Man schüttelt zu wiederholten Malen mit verdünnter Schwefelsäure, welche einen dicken Rauch erzeugt und alle Basen (α) aufnimmt. Die ölige, ursprünglich aufschwimmende Schicht wird hierdurch schwerer als die wässerige. Sie wird getrennt und nach und nach in Eis mit Brom behandelt, welches sich damit energisch verbindet. Nach der Beseitigung des überschüssigen Broms durch Kali trocknet und destillirt man; es geht eine sehr leicht flüchtige Flüssigkeit über, welche nach einer Rectification Aethylbromid liefert, das bei 42—44° siedet. Seine Menge beträgt zwischen $^1/_3$ und $^2/_5$ des Ganzen. Der Siedepunkt steigt hierauf rasch auf 210°. Zwischen 215 und 220° sammelt man Allyltribromid (Tribromhydrin) und hiernach hinter-

bleibt fast nichts. Die schwere Flüssigkeit, welche durch Behandlung mit Salzsäure entsteht, ist demnach ein Gemenge von Aethylbromid und Allylbromid.

(α). Die wässerige salzsaure Lösung, welche die Chlorhydrate der entstandenen Basen, sowie das regenerirte Allyltriäthylammoniumbromid enthält, wird nach dem Zusatz von Kali zu $^2/_3$ abdestillirt und die Producte sorgfältig in Wasser condensirt. Man sättigt durch Salzsäure und verdampft zur Syrupdicke; hierauf setzt man in der Kälte Platinchlorid hinzu und erhält durch Abdampfen und Abkühlen schöne orangerothe Krystalle, welche sich als das Chloroplatinat des Diäthylamins erweisen. Die concentrirte Mutterlauge giebt beim Abkühlen keine Krystalle mehr. Wird sie zuvor concentrirt bei einem Ueberschuss von Platinchlorid, so giebt sie mit absolutem Alkohol einen reichlichen goldgelben Niederschlag, welcher sehr löslich in Platinchlorid, sowie in warmem Wasser, weniger löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol und ebenfalls wenig löslich in heissem Alkohol ist; doch lässt sich das Salz aus letzterem krystallisirt erhalten. Die aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen Krystalle sind opak, warzenförmig. Beide liefern bei der Analyse Zahlen, welche dem Chloroplatinat des Allylamins entsprechen. Jedenfalls ist es nicht zweifelhaft, dass es das Chloroplatinat eines primären Ammoniaks ist.

Es folgt aus diesen Thatsachen, dass das Allyltriäthylammoniumbromid bei Gegenwart von wenig Wasser folgende Producte giebt: 1. Triäthylamin, Diäthylamin und ein primäres Ammoniak (wahrscheinlich Allylamin?); 2. Aethylbromid und Allylbromid; 3. Aethylen. Bei Gegenwart von Kali sind die Resultate fast dieselben, nur etwas complicirter. Concentrirte Kalilauge, dem Triäthylallylammoniumbromid zugesetzt, scheidet zuerst eine ölige Schicht ab, welche, wenn man sie durch überschüssiges festes Kali entwässert, in eine feste Masse von unverändertem Bromid übergeht. Destillirt man, so erhält man dieselben Producte, welche oben beschrieben sind. Ausserdem scheint das Gemenge von Aethyl- und Allylbromid, welches durch Einwirkung von Salzsäure abgeschieden wird, in diesem Falle noch Aethylallyläther zu enthalten; wenigstens zeigt es den charakteristischen Geruch desselben, und wenn man es mit Brom behandelt, so tritt, nachdem das Aethylbromid übergegangen ist, nicht wie vorher Allyltribromid (Siedep. 215—220°) auf, sondern bei 205° erfolgt eine sehr deutliche Zersetzung unter Entwicklung von HBr und einer reichlichen Abscheidung von Kohle. Diese Zersetzung rührt wahrscheinlich von der Gegenwart des Dibromids des Aethylallyläthers her, welches sich bei der Destillation bekanntlich zum grossen Theil zersetzt. Die Bildung des Aethylallyläthers würde nothwendig die Bildung von Aethyl- oder Allylalkohol einschliessen, welche bei der Gegenwart von Kali und Allylbromid, resp. Aethylbromid die in Rede stehende Verbindung liefern würden. (C. r. **92**. 1464—66. [20.] Juni.)

C. F. Roth, Ueber *Hexamethyltrimethylendiaminbromür*. Dasselbe wurde durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf eine wässerige Lösung von Trimethylamin bei 100° erhalten: $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_3H_6}{(CH_3)_6}>N_2Br_2 + H_2O$. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1351—52. 27. [18.] Juni. Kiel.)

G. L. Ciamician und **M. Dennstedt,** Ueber ein *neues (drittes) im Dippel'schen Oele enthaltenes Homologes des Pyrrols*. Ein solches fanden die Vff. in der zwischen 170 und 200° siedenden Fraction des rohen Oeles. Es besitzt die Zusammensetzung $C_7H_{11}N$. Die Vff. nennen es Trimethylpyrrol, obwohl sie bis jetzt noch nicht im Stande sind, die Anzahl und Natur der Seitenketten zu bestimmen. Eine genaue Untersuchung ergab, dass in jener Fraction mehrere Isomere von dieser Formel vorkommen. Durch Behandeln mit Salzsäure entsteht eine Base, welche Dihydrolutidin sein und durch molekulare Umlagerung aus dem Trimethylpyrrol entstanden sein könnte. Schliesslich stellen die Vff. die bis jetzt bekannten Homologen des Pyrrols in folgender Tabelle zusammen.

Pyrrolreihe	Siedep.	Pyridinreihe	Siedep.
Pyrrol [C_4H_5N] . .	126°	Pyridin	117°
Homopyrrol [C_5H_7N] .	142—143°	Picolin	140,1°
α- und β- . . .	147—148°	α- und β- . . .	133,9°
Dimethylpyrrol [C_6H_9N] .	165° (?)	Lutidin	150—170°
Trimethylpyrrol [$C_7H_{11}N$].	180—195°	Collidin	180—195°

(Ber. Chem. Ges. **14**. 1338—42. 27. [8.] Juni. Rom, Istituto Chimico.)

Peter Claësson, Ueber *Arabinose*. Gegenüber der Angabe von Kiliani (S. 133) *zeigt Vf. durch* neuere Versuche, dass Arabinose eine selbständige Zuckerart und von *der Lactose* verschieden ist. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1270—72. 13. Juni. (31. Mai.]).

J. W. Brühl, Zur *Benzolformel.* Vf. hält die Schlussfolgerungen, welche THOMSEN (S. 51) aus seinen Beobachtungen zieht, für nicht genügend begründet. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1302—6. 27. Juni. [April.] Lemberg.)

H. Limpricht, Ueber eine *aus der Diazoverbindung der Hydrazodisulfobenzolsäure mit Bromwasserstoff entstehende Säure.* Eine solche entsteht nach Versuchen von **P. Rodatz** nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + 2HBr = 2C_6H_4Br(SO_3H) + 4N + 2H_2O + O.$$

Vf. beschreibt das Ba- und das K-Salz sowie das Chlorid und das Amid. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1359—61. 27. [13.] Juni. Greifswald.)

H. Limpricht, Ueber *Azobenzoldisulfosäuren.* Veranlasst durch die Arbeit von JANOVSKY (S. 329) theilt Vf. mit, dass schon vor zwei Jahren HEINZELMANN die Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Azobenzol untersucht und dabei zwei isomere Azobenzoldisulfosäuren erhalten hat. **Moser** hat seitdem den Gegenstand weiter verfolgt. In der vorliegenden Mittheilung beschreibt der Vf. eine Reihe von Salzen beider Säuren. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1356—59. 27. [13.] Juni. Greifswald.)

Werner Kelbe, Ueber das *Vorkommen eines aromatischen Kohlenwasserstoffs der Reihe* $C_{11}H_{16}$ *in der Harzessenz.* Dieser wurde aus dem zwischen 190 und 200° siedenden Antheil der nach früheren Angaben (**80.** 515) gereinigten Harzessenz dargestellt, indem man die durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure entstandene Sulfosäure in ihr Bleisalz $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Pb + 3H_2O$ verwandelte und dieses mit Salzsäure erhitzte, wodurch der Kohlenwasserstoff als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit erhalten wurde. Er siedet bei 186—188° und giebt mit Chromsäuremischung Isophtalsäure. Er ist entweder Methylbutylbenzol, $C_6H_4(C_6H_3)(C_4H_9)$, oder Aethylpropylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)(C_3H_7)$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1240—41. 13. Juni. [20. Mai.] Karlsruhe.)

F. Fittica, Ueber *zwei neue Mononitrophenole.* Vf. theilt Versuche mit, durch welche er die Entstehung eines vierten und fünften Mononitrophenols zur Kenntniss bringt, deren Existenz sich bekanntlich mit der geltenden Benzolhypothese nicht in Einklang bringen lässt. (Journ. prakt. Chem. **24.** 1—17. Mitte Juni.)

H. v. Knapp, Ueber die *Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf gechlorte Chinone.* Fortsetzung der von G. NEUHÖFFER und G. SCHULTZ begonnenen Arbeit (**77.** 4). — Um die Constitution der hierbei entstehenden Verbindung festzustellen, versuchte Vf. die Einwirkung von Ammoniak auf Anilin, o- und p-Toluidin, Trichlorchinon, Tetrachlorchinon, Trichlortoluchinon und Dichlornaphtochinon. Die hierbei auftretenden Hauptproducte enthalten an Stelle von 1 oder 2 Chloratomen den Ammoniakrest NH_2, den Anilinrest $C_6H_5.NH$ oder den Toluidinrest $C_6H_4(CH_3)NH$. Sie besitzen also die von HOFMANN und KEKULÉ angenommene Constitution und werden passender amidirte Chinone oder Chinonamine genannt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1233—35. 13. Juni. [23. Mai.])

R. Benedikt und **A. Freih. v. Hübl,** Ueber *Dinitro- und Trinitroresorcin.* Ersteres wurde genau nach der Angabe von STENHOUSE und GROVES dargestellt. Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende, es krystallisirt in hellgelben Blättchen und schmilzt bei 142°; das Kaliumsalz krystallisirt in orangegelben leicht löslichen Prismen, das Ammonsalz bildet rothgelbe, sammetglänzende Drusen. Das neutrale Barytsalz $C_6H_2(NO_2)_2(O_2Ba)$ krystallisirt beim Erkalten der filtrirten Lösung in kleinen, gelben Nadeln. Das Nitroamidoresorcin (durch Erwärmen von in Alkohol gelöstem Dinitroresorcin mit wässerigem Ammoniak erhalten) $C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)_2$ bildet schwarzbraune Krystalle, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzp. bei 170°. Das Dinitroamidoresorcin, welches das der Pikraminsäure entsprechende Derivat des Resorcins ist, wird erhalten, wenn man Styphninsäure in Alkohol löst und mit Schwefelammonium längere Zeit erwärmt etc. Es stellt kupferrothe, glänzende Blättchen dar, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Alkalien leicht löslich sind; in verdünnten Säuren tritt erst in der Siedehitze Lösung ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Styphnaminsäure leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, die beim Verdünnen mit Wasser die ursprüngliche Verbindung wieder in Form kupferrother Blättchen abscheidet. Das Dinitrodiazoresorcin kann leicht aus dem Nitroamidoresorcin erhalten werden, wenn man 5 g in 150 ccm, mit 5 Vol. Wasser verdünnter Schwefelsäure auflöst, überschüssiges Kaliumnitrit zusetzt und kocht, bis die Flüssigkeit hell grünlichgelb geworden ist Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer hellgelben Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Sie ist das Kalisalz des Dinitrodiazoresorcins, $C_6HN_4O_6K$. Es gelingt nicht, mehr als ein Atom Kalium in das Dinitrodiazoresorcin einzuführen. Bringt man das beschriebene Kalisalz mit der berechneten Menge kohlensauren Kalis in Lösung, so krystallisirt es unverändert aus, es enthält also keine freie Hydroxylgruppe und entspricht somit der Formel:

$C_6H\begin{cases}NO_2\\NO_2\\N=N\\O\diagup\\OK\end{cases}$ Die Kaliumsalze des Dinitrodiazoresorcins sind äusserst explosive Körper. Sie zersetzen sich beim Erhitzen, ferner durch Schlag, Druck und Stoss unter sehr heftiger Detonation. Sie sind in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich. Das freie Dinitrodiazoresorcin erhält man, wenn man das Kaliumsalz in concentrirter Schwefelsäure löst. Die farblose Flüssigkeit setzt bei längerem Stehen an der Luft gelbe Krystalle ab, die beim Erhitzen verpuffen.

Das *Mononitrodiazoresorcin* erhält man, indem man zu der Lösung des Nitroamidoresorcins in verdünnter Schwefelsäure die berechnete Menge Nitrit in concentrirter wässeriger Lösung in der Kälte zusetzt. Es scheidet sich dann als brauner, krystallinischer Niederschlag aus, der sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt.

Einwirkung von Aetzkali auf Dinitrodiazoresorcin. Erwärmt man eine Lösung des beschriebenen Kaliumsalzes mit Kalilauge, so geht ihre Farbe von Lichtgelb rasch in Roth über. Zugleich findet eine reichliche Entwicklung von Stickgas statt, dessen Messung folgende Zahlen ergab:

	Gefunden		Berechnet für Abspaltung von N_2 aus $C_6H_3N_4O_7K$
N	9,81	9,56%	9,92%

In der Lösung hoffen die Vff. ein Dinitrotrioxybenzol zu finden, dessen Bildung nach der Gleichung:

$$C_6H_2N_4O_6 + H_2O = C_6H(NO_2)_2(OH)_3 + N_2$$

zu erwarten gewesen wäre. Der grössere Theil des Reactionsproductes fällt beim Ansäuern der Flüssigkeit als flockiger Niederschlag heraus. Das Filtrat erhält eine geringe Menge amorpher Zersetzungsproducte. Aus dem Niederschlage wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol zwei Körper gewonnen:

Der eine (A) krystallisirt in Form körniger, glänzender Krystalle zuerst aus, er bildet das Hauptproduct der Reaction, der andere (B) scheidet sich aus den Mutterlaugen in Form hellbrauner Blättchen ab. Letzterer entsteht ausschliesslich, wenn man die Zersetzung nicht in wässeriger, sondern in alkoholischer Lösung vornimmt. Zu seiner Gewinnung wird dann die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Das Extrahirte krystallisirt man aus starkem Alkohol um. Keine der beiden Verbindungen ist das erwartete Trioxybenzolderivat, die Zersetzung in wässeriger Lösung ist offenbar keine glatte. Der Körper A ist wenig gefärbt, in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und concentrirter Essigsäure. Er schmilzt bei 268°. Die Vff. halten ihn für ein Tetranitrodiresorcin, $C_6H(NO_2)_2(OH)_2-C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. Ausser der Analyse sprechen für die Ansicht, dass der vorliegende Körper ein Diphenylderivat sei, sein hoher Schmelzpunkt sowie der Umstand, dass es sich nicht weiter nitriren lässt. Er krystallisirt aus kochender Salpetersäure unverändert aus.

Kalisalze. Bringt man das Tetranitrodiresorcin mit kohlensaurem Kali in Lösung, so krystallisirt beim Erkalten das schön roth gefärbte saure Salz in glänzenden Nadeln aus. Versetzt man dessen Lösung mit Aetzkali, so erhält man das neutrale Salz in dunkelgrünen, metallglänzenden Krystallnadeln. Den mit alkokolischer Kalilauge aus dem Dinitrodiazoresorcin erhaltenen Körper B müssten die Vff. seiner Entstehung und den Analysen nach für ein neues Dinitroresorcin halten. Dagegen spricht aber der Umstand, dass concentrirte kochende Salpetersäure auf ihn vollständig ohne Wirkung ist, während man doch die Bildung von Styphninsäure erwarten müsste. Er bildet hellbraune, grosse, glänzende Blättchen, schmilzt bei 210° und ist sublimirbar. Er ist in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslich. (Monatsh. der Chem. **2**. 323—30. Anf. Juni. [5.] Mai. Wien. Techn. Hochschule.)

Heinrich Fischer, Ueber *resorcindisulfosaure Salze.* Vf. hat auf Veranlassung von P. Weselsky ein anderes Verfahren zur Darstellung der resorcindisulfosauren Salze aufzufinden versucht. Als Ausgangspunkt für die Darstellung der resorcinsulfosauren Salze wählte er die Barytverbindung, welche er auf die folgende Weise erzeugte: In einer Porcellanschale wird bei gewöhnlicher Temperatur in vier Theile englischer Schwefelsäure ein Theil fein zerriebenes Resorcin unter stetem Umrühren eingetragen und das Ganze der Ruhe überlassen. Nach Verlauf von 15 Minuten erwärmt sich die syrupöse Flüssigkeit von selbst, die Temperatur steigt auf 90° C., und es erstarrt die Masse nach kurzer Zeit zu einem compacten Krystallbrei; man entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch Zerdrücken des Breies und Streichen auf poröse Thonplatten. Den hygroskopischen Rückstand löst man in warmem Wasser, sättigt die stark saure Flüssigkeit mit aufgeschlämmtem, kohlensaurem Baryt, filtrirt heiss und concentrirt im Wasserbade, wo bald

beim Abkühlen das Barytsalz krystallisirt. Es ist fast reiner neutraler resorcindisulfosaurer Baryt; die Ausbeute davon ist nahezu die theoretische.

Der *resorcindisulfosaure Baryt*, $C_6H_2(SO_3)_2(OH)_2Ba + 3\frac{1}{2}aq$, krystallisirt in fast farblosen Krystallen, er ist an der Luft unveränderlich und in heissem Wasser leicht löslich.

Die Krystalle wurden von Ditscheiner gemessen, welcher sie klinorhombisch fand. Versetzt man eine verdünnte Lösung des resorcindisulfosauren Barytes mit Aetzbaryt, so scheiden sich nach kurzer Zeit atlasglänzende Nadeln aus, welche das von Piccard und Humbert beschriebene unlösliche basische Barytsalz sind. — *Resorcindisulfosaures Kali.* Es existiren zwei Kalisalze, wovon das eine mit 4 Mol. und das andere mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Sie werden durch Versetzen einer Lösung des resorcindisulfosauren Barytes mit schwefelsaurem Kali erhalten. Man engt das nach Beseitigung des schwefelsauren Barytes erhaltene Filtrat ein, wo aus der heiss gesättigten Lösung das Salz mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Es ist farblos, in warmem Wasser mit Leichtigkeit löslich und luftbeständig. Krystallform klinorhombisch. Wird die Krystallisation des resorcindisulfosauren Kalis in der Kälte vorgenommen, so erhält man die Verbindung mit 4 Mol. Wasser; sie ist verwitterbar und verliert an trockener Luft 13 p. c. Wasser, welche Menge 3 Mol. Wasser entspricht. — *Resorcindisulfosaures Natron.* Dieses Salz, wie das Kalisalz dargestellt, ist hinsichtlich der Farbe und der Löslichkeit in warmem Wasser dem Kalisalze mit 1 Mol. Wasser ähnlich; es ist ebenfalls luftbeständig. Klinorhombisch. — *Resorcindisulfosaures Kupfer.* Das Kupfersalz wurde ebenfalls wie die vorhergehenden beiden Salze, durch wechselseitige Zersetzung des resorcindisulfosauren Baryts mit Kupfervitriol erhalten. Es besitzt die Farbe des Kupferchlorids und verliert an der Luft theilweise das Wasser; bei 170° C. fängt es an, sich zu zersetzen, ohne den letzteren Rest des Wassers abzugeben. Triklin. — *Resorcindisulfosaures Blei.* Versetzt man eine verdünnte, heiss gemachte Lösung von resorcindisulfosaurem Kali mit einer ebenfalls heiss gemachten Lösung von Bleizucker, so krystallisirt beim Abkühlen ein Bleisalz in schönen, farblosen Schuppen. Dasselbe ist dann in Wasser unlöslich und kann durch Auswaschen mit dem letzteren vollkommen rein erhalten werden; es ist das basisch resorcindisulfosaure Blei. Die eingedampfte Mutterlauge enthält neben unverändertem Kalisalz der Resorcindisulfosäure essigsaures Kali und freie Essigsäure, welche letztere einen Theil des Bleisalzes in Lösung erhält; denn neutralisirt man dieselbe vorsichtig mit kohlensaurem Kali, so fällt neuerdings ein Theil des obigen Salzes. Ein neutrales Bleisalz konnte nicht erhalten werden. Nach allen diesen Beobachtungen und nach den von Tedeschi (Wien. Ber. **71.** 627) gemachten Erfahrungen ist der Beweis erbracht, dass es bis jetzt nicht möglich war, eine andere als die bereits von J. Piccard und A. Humbert gefundene Resorcindisulfosäure zu erhalten.

Einwirkung von ätzenden Alkalien auf resorcindisulfosaure Salze. Schmilzt man einen Theil resorcindisulfosaures Kali mit vier Theilen Aetzkali so lange, bis eine starke Wasserstoffgasentwicklung eintritt, unterbricht hierauf die Operation, wenn das Schäumen aufgehört hat, so findet sich in der mit Wasser ausgelaugten Schmelze resorcinmonosulfosaures neben unzersetztem resorcindisulfonsaurem Alkali; überdies ist noch schwefligsaures Kali darin enthalten. Zur Gewinnung der resorcinsulfonsauren Salze sättigt man das freie Alkali mit Essigsäure und entfernt aus der klaren Lösung die unzersetzte Resorcindisulfonsäure, sowie die schweflige Säure mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzbaryt — die Resorcinsulfosäure wird unter diesen Umständen nicht gefällt — filtrirt ab und leitet zur Entfernung des Barytüberschusses unter Erwärmen Kohlensäure ein; schliesslich behandelt man mit basisch-essigsaurem Blei, wodurch das basische Bleisalz der Resorcinsulfosäure vollständig niederfällt. Man wäscht mit warmem Wasser gut aus und zersetzt das Salz mit Schwefelwasserstoff; nach Entfernung des Schwefelbleies wird die Sulfosäure mit kohlensaurem Kali gesättigt, die Lauge im Wasserbade eingedampft, der völlig trockene Rückstand mit reinem Quarzsand innig gemengt und aus dem Gemische mit absolutem Alkohol das resorcinsulfosaure Kali extrahirt. Nach dem Abdunsten des Alkohols und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man es in vollkommen reinem Zustande. So dargestellt, ist das Salz von schwach gelber Farbe, verliert an trockener Luft theilweise das Wasser, den letzten Rest erst bei 170° C. Bleizucker, essigsaurer Baryt und Aetzbaryt erzeugen in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag. Wird jedoch, ohne auf die Resorcinsulfosäure Rücksicht zu nehmen, das Schmelzen bei verstärkter Hitze fortgesetzt, so tritt neuerdings eine Gasentwicklung ein. Die Erhitzung in diesem Stadium setzt man so lange fort, bis die Masse eine gelbbraune Farbe angenommen hat; man löst dann die abgekühlte Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether. Nach dem Abdunsten des Aethers bleibt ein krystallisirter Körper zurück, welcher sich durch den Schmelzpunkt, den Wassergehalt und durch die Weselsky'sche Reaction als *Phloroglucin* erwiess. In ähnlicher Weise wurde das Natronsalz der Resorcindisulfosäure mit Aetznatron verschmolzen, die

Ausbeute an Phloroglucin war jedoch eine ganz und gar nicht befriedigende. Ein ebenso ungünstiges Resultat ergaben die von V. TEDESCHI angestellten Versuche. — *Einwirkung von Jod auf die resorcinsulfosauren Salze.* Die Jodirung des resorcindisulfosauren Kali gelingt nicht so leicht nach der Methode von HLASIWETZ und WESELSKY mittels Jod und Quecksilberoxyd; dagegen liess sich das Salz am besten auf folgende Weise jodiren. Man verreibt innig resorcindisulfosaures Kali mit 2 Mol. Jod (30 g Salz und 22 g Jod) bringt das Gemisch in eine gut verschliessbare Flasche, giesst etwa 200—300 ccm mit einem gleichen Volum Wasser versetzten Weingeist hinzu und digerirt durch sechs Stunden im Wasserbade. Nach dem Erkalten scheidet sich das Jodproduct in Krystallen ab, welche mit Jod gemengt sind; das letztere entfernt man durch Behandlung mit Alkoholäther, löst den Rückstand in heissem Wasser, wo dann die Verbindung in oft 1 cm langen, fast farblosen Nadeln krystallisirt, sie ist jodresorcindisulfosaures Kali und ist wasserfrei. In ähnlicher Weise jodirte Vf. das resorcindisulfosaure Kali. Wegen der leichten Löslichkeit des Jodproductes in Wasser und in verdünntem Weingeist ist die Reinigung desselben eine überaus mühsame; aus der syrupösen Flüssigkeit scheiden sich schwer Krystalle ab. Das reine Product bildet weisse, mikroskopische Krystalle, welche bei 150° C. unzersetzt erhitzt werden können.

Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf das resorcindisulfosaure Kali. Eine kalt gesättigte Lösung von resorcindisulfosaurem Kali, mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt, wird nach kurzer Zeit lichtviolett, später dunkler gefärbt, ohne dass eine Abscheidung stattfindet. Werden jedoch zu dem Gemische einige Tropfen Essigsäure zugesetzt, so tritt eine langsame Gasentwickelung ein, und nach einiger Zeit krystallisirt ein dunkelviolettes Salz in wohl ausgebildeten Krystallen. Nach mehreren in dieser Richtung angestellten Versuchen liefert das folgende Verfahren die grösste Ausbeute an dem neuen Salze: 63 g resorcindisulfosaures Kali wurden in 500 ccm Wasser von 50° C. gelöst, zu dieser Flüssigkeit 40 ccm einer Lösung von salpetrigsaurem Kali, wovon 1 ccm 0,029 g Salpetrigsäureanhydrid entsprach, hinzugefügt, wohl gemischt und hierauf 10 ccm Eisessig unter langsamem Umrühren eingetröpfelt. Zum Schlusse digerirt man das Ganze bei 50° C. durch eine Stunde und stellt es dann in mit Eis gekühltes Wasser. Nach einigen Stunden setzt sich die Verbindung in kleinen Nadeln ab, die man auf porösen Platten absaugen lässt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch einen Theil des Salzes.

Vf. erhielt aus der obigen Quantität resorcindisulfosauren Kalis 69 g; bei einem zweiten Versuche aus 30 g 33,5 g des neuen Productes.

Das Salz ist stickstoffhaltig, besitzt die Gruppen SO_3 intact und enthält Kali; es ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem. Rasch erhitzt, verpufft es, concentrirte Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure entziehen diesem Salze einen Theil des Kalis. Es verliert über Schwefelsäure 9 p. c. Wasser, welche es an der Luft wieder aufnimmt. Reducirende Mittel entfärben die violette Lösung. Mit einigen Metallsalzen entstehen krystallinische Ausscheidungen, die meist in Wasser schwer löslich sind; so giebt salpetersaures Quecksilberoxydul einen anfangs flockigen, nach einigen Tagen krystallinisch werdenden Niederschlag von schwarzer Farbe. Mit Kupferchlorid entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist; Eisenchlorid erzeugt eine smaragdgrüne Lösung. Behandelt man eine kalt gesättigte Lösung des Kalisalzes mit concentrirter Salzsäure, zu welcher ein gleiches Volum absoluten Alkohols zugesetzt wurde, so erhält man ein in stark glänzenden Schuppen krystallisirtes Kalisalz. Folgendes Verfahren gab die günstigste Ausbeute: 10 g des vorher beschriebenen Salzes werden in 130 ccm Wasser gelöst, zu dieser Lösung etwa 60 ccm eines Gemisches aus gleichen Volumtheilen concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol zugesetzt, gut geschüttelt, mit noch weiteren 120 ccm absolutem Alkohole gemischt, und die so vorbereitete Flüssigkeit in Eiswasser gestellt. In kurzer Zeit scheidet sich die Verbindung in Schuppen aus, welche je nach ihrer Dicke gelb bis dunkelbronzeartig aussehen; sie werden anfangs mit 20-, später mit 30procentigem Weingeiste — in diesem ist die Verbindung unlöslich — so lange gewaschen, bis salpetersaures Silber in dem Filtrate keine Fällung von Chlorsilber erzeugt, und dann aus heissem verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Auf dieselbe Art, wie Vf. durch Einwirkung des salpetrigsauren Kalis bei Gegenwart von Essigsäure auf resorcindisulfosaures Kali ein stickstoffhaltiges Kalisalz erhielt, hat er auch die Baryumverbindung dargestellt. Wegen der schweren Löslichkeit des neuen Baryumsalzes in Wasser musste er jedoch den resorcindisulfosauren Baryt mit dem salpetrigsauren Baryt in sehr verdünnten Lösungen versetzen. Beim ruhigen Stehen des Gemisches, erhält man dann warzenförmige Krystalle von schwarzer Farbe, welche mit kaltem Wasser einigemal gewaschen, die Verbindung in vollkommen reinem Zustande geben. Schliesslich erwähnt Vf. dass er bei der Behandlung des recorcinsulfosauren Kalis mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure ebenfalls eine Ver-

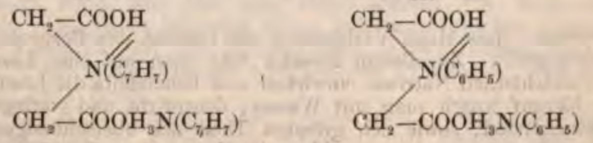
bindung erhielt, welche in hellgrünen, seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Ueber die Constitution der oberwähnten Stickstoffverbindungen wird er berichten, wenn weitere Reactionen dieser Körper studirt sein werden. Da voraussichtlich die Sulfosäuren anderer Phenole mit salpetrigsaurem Kali und Essigsäure parallele Verbindungen geben, so möchte er sich das Recht zur Ausführung dieser Arbeit, sowie die Fortsetzung des Studiums der Einwirkung von ätzenden Alkalien auf die Jodproducte der Resorcinsulfosäure und der Resorcindisulfosäure vorbehalten. (Monatsh. der Chem. **2.** 331—44. 7. Juni. [5. Mai.] Wien, techn. Hochsch.)

K. Buschka, Ueber *Galleïn und Coeruleïn.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1326—30. 27 [3]. Juni. München.)

W. H. Perkin, Ueber die *isomeren Säuren* welche, aus Cumarin und den Aethern des Salicylaldehyds erhalten werden. Vor einigen Jahren (**77.** 258) hat der Vf. gezeigt, dass durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Methylsalicylwasserstoff eine Säure (Methylorthoxyphenylakrylsäure) entsteht. Durch Behandlung von Salicylwasserstoff in derselben Weise entstand Cumarin. Tiemann hat später gezeigt, dass hierbei die Bildung von Cumarsäure vorausgeht, welche eine analoge Constitution mit der obigen Säure, aber an Stelle von Methyl ein Atom H hat. Nun giebt Cumarin, wenn es mit Alkalien behandelt wird, ein cumarsaures Salz, welches seinerseits bei der Behandlung mit Säure wieder Cumarin giebt; wird es aber mit Methyljodid behandelt, so entsteht eine methylirte Säure von derselben Zusammensetzung und, wie es scheint, derselben Constitution wie die, welche durch Einwirkung von Acetanhydrid auf Methylsalicylwasserstoff erhalten wird; ihr Schmelzpunkt liegt übrigens beinahe um 100° niedriger, als der der Säure aus Methylsalicylwasserstoff. Sie kann durch Einwirkung von Hitze in diese verwandelt werden. Um die Ursache dieser Isomerie aufzufinden, hat Vf. die vorliegende Untersuchung unternommen. Die Säure, welche aus Cumarin entsteht, nennt er *α*- und die andere *β-Methylorthoxyphenylakrylsäure.* Die *α*-Säure wurde in prächtigen, das Licht stark brechenden Krystallen erhalten; sie geht in die *β*-Säure über, sowohl durch Erhitzen, als auch durch Einwirkung von violettem oder ultraviolettem Licht. Die beiden Methyläther und die *α*- und *β*-Aethylsäuren wurden dargestellt und untersucht. Nascirender Wasserstoff führt beide Säuren in dieselbe Säure, die *Dihydromethylorthoxyphenylakrylsäure* über. Durch Einwirkung von Brom auf die Säure erhielt man zwei isomere Dibromide; der *β*-Aether gab bei gleicher Behandlung 70 p. c. eines bei 68,7° schmelzenden und 30 p. c. eines bei 125° schmelzenden Dibromids; der *α*-Aether gab als Hauptprodukt ein Dibromid, welches bei 125° schmolz und eine kleine Menge eines bei 68° schmelzenden Körpers. Es wurde auch die Einwirkung von Brom auf die *α*- und *β*-Aethyläther studirt, sowie auf die Produkte, welche durch Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure und mit unterchloriger Säure entstehen. Ferner stellte der Vf. die Derivate des *Propionyl-* und des *Butyrylcumarins* dar. Hierdurch wurden analoge Säuren erhalten wie von dem gewöhnlichen Cumarin. Nach des Vfs. Beobachtungen scheint es, dass im Allgemeinen die *α*-Säuren bei chemischen Reactionen in dieselben Verbindungen übergehen, welche man aus den *β*-Säuren unter gleichen Umständen erhält. Dies ist wahrscheinlich die Folge der Wärmeentwicklung während der Reaction. Bei behutsamer Anwendung von Brom aber tritt diese Umwandlung nicht ein, weil hierbei nur wenig Wärme entwickelt wird. Der Vf. macht Angaben über die Structur dieser isomeren Verbindungen, doch hält er diese noch nicht für genügend fest gestellt. Die physikalischen Verschiedenheiten der *α*- und *β*-Aether werden in der Abhandlung beschrieben, wobei sich ergiebt, dass die Siedepunkte, die Dichten, die Brechungscoëfficienten etc. der *α*-Verbindungen immer kleiner sind, als die der *β*-Körper. (Chem. N. **43.** 287—88. 24. [16.] Juni. London, Chem. Soc.)

Paul J. Meyer, Ueber die Bildung von *substituirten Diglykolamidsäuren bei der Darstellung von p-Toluyl- und Phenylglykokoll.* Dabei entstehen Diglykol-p-Toluylamidsäure (I), resp. Diglykolphenylamidsäure (II).

I. II.



(Ber. Chem. Ges. **14.** 1323—26. 27. [8.] Juni. Berlin.)

J. Plöchl, Ueber *aromatische Hydroxy- und Amidosäuren.* Vf. hat die bereits von Raab aus Cuminol und Blausäure erhaltene *Cuminglykolsäure* und daraus die Cumir

amidoessigsäure dargestellt; ferner erhielt er aus Salicylaldehyd und Blausäure das innere Anhydrid der *Salicylglykolsäure*. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1316—17. 27. [3.] Juni. München.)

Ad. Claus und **O. May,** Ueber *Azophtalsäure*. Diese entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von reiner Nitrophtalsäure. Man gewann das Na-, K-, Mg-, Ag-, Ba- und Ca-Salz. Bei der trocknen Destillation des letzteren mit Kalk entsteht *Azophenylen*. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1330—33. 27. [10.] Juni. Freiburg i. B.)

Raphael Meldola, Ueber die *Einwirkung des Benzylchlorides auf Diphenylamin*. Vf. beschreibt die Bildungsweise der unter dem Namen *Viridin* bekannten grünfärbenden Substanz, welche jetzt unter dem Namen *Alkaligrün* in der Technik Eingang gefunden hat. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1385—86. 27. Juni. [24. Mai.] London.)

Franz Berger, Ueber die *Einwirkung von Acetamid auf Phenylcyanamid*. Hierbei bildet sich weder Phenylacetylguanidin, noch ein Carbophenylvinyltriamin, sondern es entstehen complicirte Producte und eine Base von der Formel $C_{15}H_{17}N_5$ (Schmelzp. 232 bis 234°) und noch ein anderer Körper mit schwach basischen Eigenschaften, dessen Chlorhydrat, das bei 292° schmilzt, isolirt werden konnte. Eine genauere Untersuchung des letzteren ist bis jetzt noch nicht ausgeführt worden. Vf. wird die Arbeit fortsetzen und verschiedene substituirte Cyanamide mit Säureamiden zur Einwirkung bringen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1256—58. 13. Juni. [27. Mai.] Wien, Lieben's Labor.)

Rob. Schiff, Ueber die Eigenschaften der *Bromatome im Mono- und Dibromcampher*. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1377—79. 27. [17.] Juni. Modena.)

Rob. Schiff, Ueber *stickstoffhaltige Campherderivate*. Die salzsaure Lösung des Amidocamphers, $C_{10}H_{14}<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$, giebt beim Destilliren im Wasserdampfstrome (**80.** 630) das salzsaure Salz einer Base von der Formel $C_{10}H_{15}N$ oder $C_{10}H_{17}NO$. Löst man dasselbe in 90—100 Thln. Eiswasser und setzt verdünnte, eiskalte Kaliumnitritlösung in geringem Ueberschusse hinzu, so erhält man auf Zusatz von Essigsäure einen an der Oberfläche sich abscheidenden gelben Körper, welcher aus Aether in grossen, gelben Tafeln krystallisirt: $C_{10}H_{14}N_2O$, dessen Structurformel $C_8H_{14}<\begin{matrix}C-O\\\|\\C-N\end{matrix}>N$ ist. Er ist als ein wahres, echtes Azoproduct anzusprechen. Durch Reduction mit Zink und Essigsäure wird Amidocampher regenerirt. Beim Erhitzen im Oelbade auf 140° entweicht ebenfalls aller Stickstoff und es hinterbleibt ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, krystallinischer, weisser Körper, der bei 160° schmilzt und die Formel $C_{10}H_{14}O$ hat. Der Vf. nennt ihn *Dehydrocampher*. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1375—77. 27. [17.] Juni. Modena.)

A. Haller, Ueber einen *Cyanäther des Borneols*. Dieser Aether wurde zum ersten Male aus den Rückständen von der Darstellung des Cyancamphers gewonnen (1878). Um ihn darzustellen, leitet man bis zur vollständigen Sättigung einen Strom gut getrockneten Cyangas in die Lösung eines Gemenges von Natriumcampher und Natriumborneol, welche nach den Angaben von Baubigny dargestellt sind. Die gesättigte Flüssigkeit wird mit reinem Wasser gewaschen, um das Cyannatrium zu beseitigen, und nach der Decantation erschöpft man die Lösung mit kaustischem Natron, um den Cyancampher zu extrahiren. Der Kohlenwasserstaff hält unangegriffenen Campher, sowie die gesuchte Verbindung in Lösung. Um letztere zu isoliren, verjagt man durch Destillation das Toluol, sowie den grössten Theil des Camphers und erschöpft den klebrigen Rückstand mit siedendem Wasser. Bei der Abkühlung hinterlässt die wässerige Lösung seideglänzende Nadeln, welche man auf einem Filter sammelt und aus Alkohol umkrystallisirt. Wie Baubigny gezeigt hat, bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf Campher ein Gemenge von Natriumcampher und Natriumborneol. Behandelt man dieses Gemenge mit Cyan, so kann demnach ein Gemenge von Cyancampher und Cyanborneol entstehen, nach den Gleichungen:

$$C_{10}H_{15}NaO + C_2N_2 = CNNa + C_{10}H_{15}CNO,$$
$$C_{10}H_{17}NaO + C_2N_2 = CNNa + C_{10}H_{17}CNO.$$

Um zu beweisen, dass diese Verbindung ein Derivat des Borneols ist, wurde sie aus letzterem dargestellt. Zu diesem Zwecke liess man auf eine Lösung von Borneol in Toluol $^1/_{10}$ Gewichtstheil Natrium einwirken und behandelte die Lösung mit einem Strome von Cyan; hierauf wusch man mit Wasser, decantirte und verjagte durch Destillation den Kohlenwasserstoff, sowie den grössten Theil des überschüssigen Borneols. Bei der letzteren Operation muss man vermeiden, die Temperatur über 140 und 150° zu steigern. Der Rückstand wird, wie oben beschrieben, mit siedendem Wasser behandelt. Das erhaltene Product zeigte genau dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Krystallform und dieselben chemischen Eigenschaften wie jenes. Auch zeigten beide keine Abweichung

ihrem Drehungsvermögen. Die Analyse ergab die Formel $C_{11}H_{19}NO_2$, das ist die Formel eines Cyanäthers des Borneols plus ein Molekül Wasser, oder die einer Verbindung von Borneol mit Cyansäure. Die Krystalle, welche sich aus der alkoholischen Lösung abscheiden, sind weiss, hart und gehören dem klinorhombischen System an. Sie wurden von **Wohlgemuth** gemessen, welcher eine genaue Beschreibung seiner Bestimmungen der Originalarbeit beigegeben hat. Das Borneolcyanat ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform; es schmilzt bei 115°, sublimirt aber schon bei 100° theilweise. Die alkoholischen Lösungen drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, doch ist das Drehungsvermögen von der Temperatur abhängig. Zwei Proben, aus den Rückständen des Cyancamphers extrahirt, gaben folgende Zahlen: $[\alpha]_D = 24^{\circ}42'$ und $[\alpha]_D = 22^{\circ}10'$; während zwei andere Proben von einem Borneol $[\alpha]_D = 13^{\circ}13'$, resp. von einem Camphol $[\alpha]_D = 9^{\circ}4'$ herrührend, das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = 32^{\circ}55'$, resp. $[\alpha]_D = 33^{\circ}39'$ zeigten. Diese Thatsachen können nichts Ueberraschendes bieten, seit man durch die Arbeiten von Montgolfier weiss, dass das nach der Methode von Baubigny erhaltene Borneol ein Gemenge von Rechts- und unbeständigem Linksborneol ist. Es ist demnach wahrscheinlich, dass das Product aus den Rückständen des Cyancamphers ein Gemenge von Rechtscyanat und unbeständigem Linkscyanat ist.

Wird das Borneolcyanat mit Kali geschmolzen, so zersetzt es sich in Camphol, Kaliumcarbonat und Ammoniak. Die Lösung in absolutem Alkohol, mit der theoretischen Menge kaustischem Kalk erhitzt, giebt beim Abkühlen cyansaures Kali, welches man dadurch charakterisirte, dass man es einerseits in Cyankalium und andererseits durch Einwirkung von Ammoniumsulfat in Harnstoff umwandelte. Die alkoholische Lösung enthält Borneol. In einem Strome trocknem Chlorwasserstoffgas erhitzt, zersetzt sich das Borneolcyanat in Chlorammonium und eine gechlorte Verbindung von terpentinartigem Geruch, die wahrscheinlich $C_{10}H_{17}Cl$ ist; bei 200—210° spaltet es sich in Borneol und Cyansäure, deren Natur durch den purpurvioletten Niederschlag festgestellt wurde, welcher mit ammoniakalischem Kupfersulfat entsteht. Durch alle diese Thatsachen ist man zu dem Schluss berechtigt, dass die fragliche Verbindung in der That ein Cyanäther des Borneols oder eine Verbindung von Borneol mit Cyansäure ist. Die Bedingungen, unter denen es entsteht, lassen eine neue Bildungsweise der Cyansäureäther voraussehen. Der Vf. will dementsprechend Cyan auf alkalische Alkoholate und Phenylate einwirken lassen, um diese Art von Aethern zu erzeugen. (C. r. **92.** 1511—14. [27.] Juni.)

H. E. Armstrong und **G. Löwe,** Ueber *Naphtalinderivate.* Die Vff. haben ihre Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin fortgesetzt und die Annahme bestätigt gefunden, dass hierbei 3 und nicht 2 Disulfonsäuren entstehen. Wenn man die Einwirkung bei 180° bewirkt, so erhält man ein Gemenge nach nahezu gleichen Aequivalenten der α- und β-Disulfonsäuren von Ebert und Merz; bei 100° wird auch noch eine dritte Säure gebildet, welche dem von diesen beschriebenen Dihydroxynaphtalin, Schmelzp. 156°, entspricht. Diese dritte Säure entsteht in relativ geringer Menge, und die Vff. haben bis jetzt noch nicht feststellen können, welches die günstigsten Bedingungen für ihre Bildung sind, auch ist noch keine genügende Methode zur Trennung der Säuren von ihren Isomeren aufgefunden worden. Die früheren Beobachtungen über die Einwirkung von schmelzendem Kaliumhydroxyd auf β-naphtolsulfonsaures Kalium konnten bestätigt werden, allein es blieb hierbei zweifelhaft, ob mehr als ein einziges Product bei dieser Reaction entsteht. Dieses krystallisirt aus heifsem Wasser, in welchem es weit weniger löslich ist, als das früher beschriebene Dihydroxynaphtalin, in kleinen Blättchen, die bei 218—220° schmelzen, und scheidet sich aus Essigsäure in grossen salmiakähnlichen Krystallen aus. Die alkalische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz und wird im Lichte rasch schwarz. Armstrong beschreibt im Anschluss hieran eine isomere β-Naphtolsulfonsäure, welche er in Gemeinschaft mit **Stallard** erhalten hat, indem man β-Naphtol in kalter concentrirter Schwefelsäure löste. Die Salze dieser neuen Säure sind leichter löslich und tauschen bei der Einwirkung von Brom oder Salpetersäure die Sulfogruppe leicht gegen Brom oder NO_2 aus, unter Bildung von Brom- und Nitroderivaten des Naphtols. Die bisher bekannte Säure hält unter gleichen Umständen ihre Sulfogruppe zurück. (Chem. N. **43.** 288. 24. [16.] Juni. London, Chem. Soc.)

C. Liebermann, Ueber *β-Naphtochinon verschiedenen Ursprungs.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1310—15. 27. [13.] Juni. Berlin.)

C. Liebermann und **S. E. Simon,** Ueber *Oxyanthranol.* Oxyanthrachinon wurde mit Zinkstaub und Ammoniak im Wasserbade behandelt und dadurch eine Verbindung erhalten, welche als die Anthranolstufe des Oxyanthrachinons $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH}>C_6H_3(OH)$ zu betrachten ist. Es wurde daraus ein Diacetylderivat dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **14.** *1264. 13. Juni [23. Mai]. Berlin).*

H. Roemer, Ueber *Desoxyalizarin.* Käufliches Alizarin wurde in verdünnter Kalilauge oder Ammoniak gelöst und mit Zinkstaub versetzt. Die prachtvoll violette Farbe geht hierdurch zunächst in eine purpurrothe, dann in eine rothgelbe über. Dieselbe ist jedoch an der Luft nicht beständig, sie geht, wenn die Wasserstoffentwicklung aufhört, wieder in purpurroth und schliesslich in violett zurück. Erwärmt man aber einige Zeit bis zum Sieden, so entsteht eine grüngelbe Lösung, die auch nach längerem Schütteln mit Luft die Absorptionsbanden des Alizarins nicht zeigt. Jetzt wird in Salzsäure filtrirt, und wenn dieselbe, sowie auch die angewandte Kalilauge oder das Ammoniak einen gewissen Concentrationsgrad besitzen, so bildet sich ein nahezu weisser, grossflockiger Niederschlag. Die günstigsten Mengenverhältnisse sind 50 g 11 procent. Alizarinpaste, 800 g $2\frac{1}{2}$ procent. Ammoniak und 50 g Zinkstaub. Durch Lösen der frisch gefällten Verbindung in verdünntem kalten Alkohol und Zusatz von Wasser konnte dieselbe in Krystalle übergeführt werden, doch ist sie nicht mehr das ursprungliche Reductionsproduct. Die Analyse derselben ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_3$; es liegt also ein Alizarin vor, aus welchem Sauerstoff ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt ist, ein Reductionsproduct, welches der Vf. *Desoxyalizarin* nennt. Es wurde von ihm ein Triacetylderivat dargestellt. Für beide Verbindungen stellt der Vf. die folgenden Structurformeln auf:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CH\text{—}}\;C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} \qquad C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OC_2H_3O)}{CH\text{———}}>C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_3O}{OC_2H_3O}$$

Desoxyalizarin — Triacetyldesoxyalizarin.

(Ber. Chem. Ges. **14.** 1259—63. 13. Juni. [23. März.] Berlin.)

Ad. Claus und **C. Diernfellner,** Ueber *Nitrobromanthrachinone.* Durch Einwirkung von einem Gemenge rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auf Tribromanthrachinon erhielt man Dinitromonobromanthrachinon, $C_{14}H_5Br(NO_2)O_2$, und Mononitrodibromanthrachinon, $C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$. Aus letzterem entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf Natriumamalgam Amidoanthrachinon, und durch Zink und Essigsäure oder Zinn und Salzsäure Amidodibromanthrachinon, $C_{14}H_5Br_2(NH_2)O_2$. Beim Erhitzen von Nitrodibromanthrachinon mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenem Rohre auf 100° wurde eine Verbindung $C_{28}H_{14}Br_4N_6$ erhalten, welche man als ein Azoderivat des Anthracens ansehen darf, in dem die Chinonsauerstoffatome durch Imidgruppen ersetzt sind: Tetrabromtetraimidoazoanthracen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1333—38. 27. [10.] Juni. Freiburg i. B.)

A. Spiegel, Synthese der *Atrolactinsäure aus Acetophenon.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1352—55. 27. [1.] Juni. München.)

G. Baumert, Zur Kenntniss der *Lupinenalkaloïde.* Der Vf. fand: 1. dass keine der bisher für das krystallisirte Lupinenalkaloïd aufgestellten empirischen Formeln die richtige war, sondern dass ihm die Zusammensetzung $C_{21}H_{40}N_2O_2$ zukommt; — 2. dass dieses Alkaloid nicht, wie bisher allgemein angenommen, eine einsäurige, sondern eine zweisäurige Base ist; — 3. dass dieselbe eine tertiäre Base ist; — 4. dass bei Behandlung des salzsauren Salzes mit Wasser entziehenden Mitteln bei höherer Temperatur kein Austritt von Wasser, [resp. von Methylgruppen bei Anwendung von rauchender Salzsäure] erfolgt, sondern eine Oxydation [im vorliegenden Falle durch Addition von 3 Atomen O] bewirkt wird*; — 5. dass nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen die Lupinenalkaloïde mit den Schierlingsalkaloïden nicht in Beziehung gebracht werden dürfen und vorläufig als selbständige Gruppe anzusehen sind. (L. V.-St. **27.** 15—64.; Ber. Chem. Ges. **14.** 1150—53. 23. [11.] Mai. Halle.)

Georg Baumert, Zur Kenntniss *der Lupinenalkaloïde.* Durch Einwirkung von Jodäthyl auf Lupinin wurde Aethyllupininammoniumjodid, $C_{21}H_{40}N_2O_4.2C_2H_5$, erhalten. Daraus gewann man das salzsaure Lupininammoniumplatinchlorid und das entsprechende Goldchlorid. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1321—23. 27. [8.] Juni. Halle.)

C. Rammelsberg, Ueber *Form und Zusammensetzung der Strychninsulfate.* Käufliches Sulfat erwies sich bei der Analyse als das saure Salz $C_{21}H_{22}N_2O_2.H_2SO_4 + 2aq$. Es krystallisirt in feinen Nadeln, das Wasser entweicht schon bei 150°. Hieraus wurde das neutrale Sulfat dargestellt, indem man die eine Hälfte der Lösung mit Ammoniak fällte und den Niederschlag in der anderen Hälfte löste. Das Salz $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 5aq$ bildet lange, sehr dünne Prismen. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung desselben in gewöhnlicher Temperatur erscheinen durchsichtige Quadratoktaëder des Salzes $(C_{20}H_{22}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 6aq$. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1231—32. 13. Juni. [23. Mai.] Berlin.)

---

*) Diese Verhältnisse betrachtet Vf. noch nicht als endgültig entschieden, sondern beh[illegible] *sich weitere* Versuche zur Klarstellung der bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid a[illegible] *Lupinin verlaufenden* Processe vor.

C. Forst und **Chr. Böhringer,** Ueber *Cinchotin und Hydrocinchonidin.* Die Vff. ben das Cinchotin (vrgl. S. 370) genauer charakterisirt, indem sie noch mehr Salze selben darstellten. Es darf als unzweifelhaft festgestellt werden, dass es ein Umzungsproduct des Cinchonins ist, doch lässt sich über die Natur dieser Reaction noch hts näheres aussagen. — Das von ihnen dargestellte neue Alkaloïd: Hydrocinchonidin, rde erhalten, indem sie Cinchonidinsulfat der Oxydation unterwarfen; hierbei entsteht neben Cinchotenidin. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1266—70. 13. Juni. [21. Mai.] Mailand.)

Zd. H. Skraup, Ueber *Cinchonidin und Homocinchonidin.* (Monatsh. der Chem. **2.** 5—50. Anf.: Juni; C.-Bl. 1881. 408).

W. A. Shenstone, Ueber die *Alkaloïde der Brechnuss.* Der Vf. hat unter Mitkung von **Hopkin** und **Williams** aus 56 Pfd. Brechnüssen die Alkaloïde extrahirt. erbei wurde soviel wie möglich jede Erwärmung vermieden. Zuletzt erhielt man eine sung von schwefelsaurem Brucin, aus der man das Alkaloïd durch Einwirkung von nmoniakdämpfen abschied. Das Brucin wurde dadurch gereinigt, dass man es in das ydrojodid umwandelte, mit Natriumcarbonat regenerirte etc. Es erwies sich vollkommen i von Strychnin und gab ein krystallinisches Acetat. Die Analysen führten zu der rmel $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Die Mutterlauge wurde sorgfältig auf das sogenannte *Isagurin* tersucht, doch konnte dies nirgends gefunden werden. Bei der Einwirkung von alkolischem Natron auf Brucin erhielt man ein Hydrobrucin $C_{23}H_{28}N_2O_5$, dessen Farbectionen verschieden von denen des Brucins sind. (Chem. News. **43.** 289. 24. [16.] Juni. ndon, Chem. Soc.)

Karl Bedall und **Otto Fischer,** *Oxychinolin aus Chinolinsulfonsäure.* 2. Mitilung (s. S. 370). Vff. haben folgende Derivate dargestellt: das Platinsalz des Oxynolins, Benzoyloxychinolin, $C_9H_6NO—COC_6H_5$, Dibromoxychinolin, $C_9H_5Br_2NO$ und rch Reduction mit Zinn und Salzsäure das Oxychinolintetrahydrür, $C_9H_{11}NO$; end- das Nitrosooxychinolintetrahydrür. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1366—69. 27. [16.] Juni. inchen.)

L. Berend, Beiträge zur Kenntniss der *Chinolinderivate.* Durch Einwirkung von thylenbromid auf Chinolin erhielt Vf. ein Bromäthylchinonbromür, C_9H_7N,Br,C_2H_4Br, d aus diesem durch Chlorsilber Bromäthylchinolinchlorür, von letzterem auch das atinsalz. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1349—50. 27. [16.] Juni. Kiel.)

A. Ladenburg, Versuche zur Synthese von *Tropin und dessen Derivate.* Vf. beschreibt gende Verbindungen, die er dargestellt hat: Valerylentrimethylaminbromür, Aethyleridinmethylenjodür, Dimethylpiperidinmethylenjodür, Propylpiperidin und Isopropyleridin (Ber. Chem. Ges. **14.** 1342—49. 27. [18.] Juni. Kiel.)

Studie über Energie producirende chemische Processe,

von

F. Wald.

(Schluss aus vor. Nr.)

IV.

Zur weiteren Bestätigung meiner Ansichten will ich noch folgende Folgerungen us denselben ziehen und mit Beispielen belegen:

a. dass unter zwei analogen Vorgängen jener leichter stattfindet, welcher weniger Energie liefert (NB. wenn die Dissociationstemperaturen der Endproducte nicht derart abweichen, dass die Vergleichung unmöglich wird);

b. dass innerhalb gewisser Grenzen eine Vergrösserung der bei einem Processe frei werdenden Energie durch einen producirenden Nebenprocess kein Erleichtern, sondern ein Erschweren des Vorganges zur Folge hat. Erzeugt der Nebenprocess zu viel Energie, so kann freilich das Zusammentreffen der nothwendigen Zahl Moleküle durch den beginnenden Vorgang selbst bewirkt werden und Selbstentzündung oder Selbstexplosion eintreten.

Als Belege zu a. mögen folgende Zahlenwerthe (Handbuch von Gmelin-Kraut,

dem fast alle in dieser Abhandlung benutzten Zahlen entnommen sind) angeführt werden.

Silicium	mit	O	zu SiO_2	verbrannt	giebt	219 240	Wärmeeinheiten
„	„	Cl	„ $SiCl_4$	„	nur	157 640	„
Bor	„	O	„ B_2O_3	„	giebt	158 600	„
„	„	Cl	„ BCl	„	nur	104 000	„
Arsen	„	O	„ As_2O_5	„	giebt	219 400	„
„	„	O	„ As_2O_3	„	„	154 590	„
„	„	Cl	„ $AsCl_3$	„	nur	74 451	„
Phosphor	„	O	„ P_2O_5	„	„	356 314	„

Die Verbrennungswärme des Phosphors in Chlor ist mir nicht bekannt, aber gewisse Reactionen des PCl_3 (besonders mit Wasser) ergeben eine Zahl von ungefähr 100 000 Wärmeeinheiten. Die Verbrennung zu PCl_5 fällt ausser Betracht, da PCl_5 schon bei sehr niederen Temperaturen in $PCl_3 + Cl_2$ zerfällt.

Alle diese Elemente liefern also bei der Verbrennung im Chlor weitaus weniger Wärme als im Sauerstoffe, und dennoch entzünden sie sich (wenigstens im amorphen Zustande) im ersteren Gase von selbst.

Ueberhaupt scheint es, dass die grössere Activität des Chlors im Vergleiche zu Sauerstoff in vielen Fällen darauf beruht, dass viele Chlorverbindungen eine kleinere Bildungswärme besitzen.

Als Belege zu b. mögen folgende Beispiele dienen:

Wasserstoff oder Schwefeldioxyd werden unter normalen Umständen vom Sauerstoffe nicht oxydirt, weil zu viel Wärme frei wird; nimmt man statt Sauerstoff Ozon, so wird das Uebel noch grösser, denn Ozon liefert beim Zerfallen in O_2 und O selbst noch etwa 29 600 Wärmeeinheiten. Daraus erklärt sich die Erscheinung, dass Ozon weder Wasserstoff noch Schwefeldioxyd oxydiren kann, sofern diese Körper trocken sind; dagegen gelingt die Wasserbildung aus Wasserstoff und Ozon bei Gegenwart von Stickstoff und anderen oxydirbaren Substanzen (v. Babo), weil dabei consumirende Nebenprocesse (Oxydation) erfolgen. Interessant ist auch der Vergleich des Verhaltens der Stickoxyde N_2O, NO und N_2O_5 gegen Kalium, Phosphor, Schwefel, Kohle etc.

N_2O	liefert bei dem Zerfallen in seine Bestandtheile	18000 cal
NO	„ „ „ „ „ „ „	43400 „
N_2O_5	„ „ „ „ „ „ „	45200 „.

Daher wird bei einer Wechselwirkung dieser Oxyde mit den genannten Substanzen die bei der beginnenden Oxydation frei werdende Energie für je ein Atom aufgenommenen Sauerstoffes grösser, und zwar bei N_2O und NO um die ganze Zerfallswärme, bei N_2O_5 um 9040 Wärmeeinheiten. Im vollen Einklange damit steht auch das Verhalten des Kaliums etc. zu den Stickoxyden: sie entzünden sich in Wechselwirkung mit N_2O oder N_2O_5 schwieriger als im Sauerstoffe; tritt aber Entzündung ein, so brennen sie natürlich viel heftiger. Kalium muss in NO schon sehr stark erhitzt werden, brennender Schwefel oder eine Kerzenflamme, in das Gas eingeführt, verlöschen vollständig, und dasselbe geschieht mit Phosphor, wenn er nicht schon früher an der Luft heftig brannte. Es reichen eben die betreffenden Flammentemperaturen nicht aus, um das Zusammentreffen einer genügenden Zahl von Molekülen zu bewirken.

Auch vermögen die Stickoxyde organische Substanzen nicht zu entzünden, während concentrirte Chlorsäure oder Salpetersäure Papier, Sägespäne etc. zur

Entzündung bringen, weil das Zerlegen dieser Säuren einen beträchtlichen Energieaufwand erfordert, also weniger Abkühlungsmoleküle nothwendig sind.

Die hier kurz angedeutete Theorie dürfte wohl kaum genügen, alle diesbezüglichen Erscheinungen zu erklären; allein die in vielen Fällen auffallende Uebereinstimmung derselben mit den Thatsachen dürfte wohl den Schluss erlauben, dass sie der Wahrheit näher komme als die gewöhnliche Anschauung. Die Anwendung des hier benutzten Calküls zur Erklärung anderer molekularer Vorgänge (Ueberkaltung, Umwandlung der Körper in andere allotrope Zustände etc.) behalte ich mir vor. (Sitzungsber. der Wiener Akad. 1881. 2. Abth. März; vom Vf. als Sep.-Abdr. übersandt.)

Ein chemischer Unterschied zwischen lebendigem und todtem Protoplasma,

von

Oscar Loew und Thomas Bokorny.

Obwohl man seit einem halben Jahrhundert davon zurückgekommen ist, die Lebenskraft als etwas ausserhalb der übrigen Kräfte stehendes, als eine besondere Kraft zu betrachten, ist es bis jetzt doch noch ebenso wie früher räthselhaft geblieben, wie die eigenthümliche lebendige Bewegung verursacht werde, und worin der Uebergang zum leblosen Zustande eigentlich bestehe.

Der Erste, der sich mit Nachdruck dahin aussprach, dass eine chemische Veränderung beim Uebergange vom Leben des Protoplasmas zum Tode stattfinde, war E. Pflüger (Pflüger's Arch. **10.** 251), welcher durch den Vergleich der Zersetzungen des Albumins im Thierkörper mit den auf rein chemischem Wege erhaltenen zum Schluss gelangte, dass die Stickstoffbindung beim lebenden Eiweiss eine andere sei, als beim todten. In den Cyangruppen sei die leichte Beweglichkeit des lebenden Protoplasmas zu suchen, durch Uebergang des Stickstoffes des Cyans in Amidgruppen sei der Eintritt des Todes bedingt.

Im vergangenen Jahre stellte der Eine von uns (Pflüger's Archiv **22.** 503; Chem. Centralbl. 1880. 604), von einer Hypothese über die Bildung des Albumins ausgehend, die Ansicht auf, dass im einfachsten Ausdrucke für Albumin (Lieberkühn'sche Formel) eine Anzahl von Aldehydgruppen (wahrscheinlich 12) vorhanden sei, dass die leichte Beweglichkeit dieser Gruppen das Leben und ihre Verschiebung den Tod bedinge, dass mit anderen Worten die Lebenskraft im wesentlichen auf die Spannkraft der Aldehydgruppe zurückzuführen sei. Keine Gruppe des ganzen chemischen Gebietes besitzt eine solch' eminente Beweglichkeit als diese, verursacht durch die Tendenz des an HC = mit 2 Affinitäten angelagerten O, unter günstigen Umständen eine Affinität preiszugeben, wodurch eine C- und eine O-Affinität zum Eingehen von Verbindungen disponibel werden und ein Freiwerden von Energie die Folge ist.

Aber auch das an den C geheftete, einzeln stehende H-Atom ist für die specifischen Eigenschaften der Aldehydgruppe sehr wichtig; denn wird es z. B. durch ein Alkyl-Radical ersetzt, werden mit anderen Worten die Aldehyde zu Ketonen, so ist bereits die Polymerisationsfähigkeit verloren gegangen, die Leichtigkeit der Condensationsvorgänge beeinträchtigt* und die Verbindungsfähigkeit herabgesetzt.

* Während beim Aethylaldehyd verschiedene Kalisalze, z. B. schon 2 p. c. kohlensaures Kalium Condensation zu Aldol (Kopp und Michael, Bull. soc. chém. 1879) herbeiführen, ist

So treibt z. B. wohl Aethyl-Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur aus kohlensaurem Ammoniak die Kohlensäure aus, aber nicht mehr Aceton. Ist vollends ein Hydroxyl an die Stelle jenes H-Atomes getreten, werden mit anderen Worten aus den Aldehyden die zugehörigen Säuren, so ist jede Aehnlichkeit mit den früheren merkwürdigen Eigenschaften verschwunden.

Unter den Körpern, welche sich direct mit dem Sauerstoffe der Luft verbinden, nehmen die Aldehyde eine ganz bevorzugte Stellung ein. Also auch hier haben wir einen Berührungspunkt mit dem lebenden Protoplasma *, auch dieses nimmt stetig Sauerstoff auf, zersetzt sich aber weiter unter Kohlensäureabscheidung. Allein unter allen Verbindungen besitzt das Protoplasma die merkwürdige Fähigkeit, sich wieder zu regeneriren, ein Process, der, wie der Eine von uns in der oben citirten Abhandlung wahrscheinlich machte, ein verhältnissmässig einfach verlaufender Condensationsprocess sein kann **. Spaltung und Regeneration dürften mit der lebhaften Bewegung der Aldehydgruppen in Beziehung stehen, und, den Condensationsprocess richtig zu leiten, möchte eine Function der Kalisalze sein.

Dass die Schwingungen der Aldehydgruppe noch gesteigert würden, wenn in der Nähe NH_2-Gruppen im Molekül des betreffenden Körpers angebracht wären, ist für jeden Chemiker selbstverständlich; ebenso, dass diese beschleunigte Bewegung auch die Stabilität beträchtlich verminderte. Ja, die Verhältnisse lägen für die gewöhnlichen Methoden der Chemiker so, dass schon im Momente der Bildung des Aldehyds einer Amidosäuse entweder Wasserabspaltung (z. B. bei der aromatischen Reihe, wie thatsächlich Rudolph (Ber. der chem. Ges. 1880) bei der Reduction des Orthonitrobenzaldehydes wahrnahm) oder Verschiebung (bei der Fettreihe) stattfände, also statt der gesteigerten Bewegung durch die energischen, beim Chemiker gebräuchlichen Reagentien sofortiger „Tod" der Verbindung erfolgen würde. Bis jetzt sind Aldehyde von Amidosäuren *** nicht dargestellt, hauptsächlich, weil man kein besonderes Interesse daran hatte; sicherlich müssten sie aber unter ganz besonderen Vorsichtsmassregeln darstellbar sein und recht interessante Eigenschaften zeigen, vielleicht gar fermentative. Infolge der gesteigerten Schwingungen der Aldehydgruppe müssten diese Verbindungen weit empfindlicher gegen äussere Einflüsse sein und viel schärfere Reactionen geben, als gewöhnliche N-freie Aldehyde, z. B. die edlen Metalle, bei noch viel grösseren Verdünnungen aus ihren Lösungen reduciren.

Wir waren nun seit längerer Zeit bemüht, Aldehydgruppen im lebenden Protoplasma nachzuweisen, sowie ihr Nichtvorhandensein nach dem Tode darzuthun, und dies ist uns in der That mittels einer alkalischen Silberlösung gelungen, wie aus folgender detaillirter Beschreibung wohl unzweifelhaft hervorgehen wird. Wir dachten uns die „Gruppe in Bewegung", die Gruppe nach dem Tode und nach der Reaction mit Silberoxyd folgendermassen constituirt:

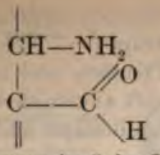
---

eine ähnliche Leichtigkeit der Condensation beim Aceton noch nicht beobachtet worden. Es sind bei diesem die Agentien sehr concentrirt anzuwenden.

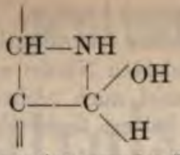
* Wir verstehen unter Protoplasma lediglich das lebendige Eiweiss, welches zu Micellen und specifischen Plastidulen angeordnet, als der Träger der Lebensfunctionen im Thier-, Pflanzen- und Protistenreiche aufzufassen ist.

** Bei der Leichtigkeit, mit welcher Spaltpilze ihr Eiweiss aus den einfachsten Körpern bereiten, ist die Annahme, dass dieses aus complicirten Radicalen aufgebaut werde, kaum denkbar.

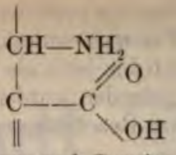
*** Ich versuchte, Asparaginsäurealdehyd mittels des Chlorides der Säure darzustellen. 1 Mol. Asparaginsäure mit 2 Mol. PCl_5 gemischt, verflüssigt sich bald unter geringer Erwärmung. *Versucht man* jedoch das $POCl_3$ abzudestilliren, so wird NH_3 abgespalten und eine N-freie Säure *(wahrscheinlich* Monochlorbernsteinsäure) gebildet. Dieser Weg, zu den Aldehyden zu gelangen, *wäre also kaum* geeignet. O. L.



Gruppe im Leben*



Gruppe im normalen Tod (Verschiebungstod)



Gruppe nach Reaction mit Ag_2O (Oxydationstod).

Tod ist natürlich ebenfalls die Folge der Reaction mit Ag_2O, aber ein mole-
larer Vorgang ganz anderer Art, wie beim eigentlichen normalen Absterben —
ı himmelweit verschiedener Vorgang, der mit Aufnahme von Sauerstoff aus dem
lberoxyde verknüpft ist, infolge dessen metallisches Silber abgeschieden wird.

Es möchte vielleicht der Einwand erhoben werden, dass auch jene Gruppe im
rmalen oder Verschiebungstode noch Silber reduciren müsste, da dies ja auch
ldehyd-Ammoniak thue. Indess ist hier doch zu berücksichtigen, dass der Stick-
off in unserem Falle durch seine festere Bindung an 2 C-Atome jene Reaction
hr erschweren müsste. Dass bei höherer Temperatur und Anwendung relativ
ncentrirter Silberlösung indess auch Reduction eintritt, erhellt aus dem Verhalten
s gewöhnlichen Peptons und getrockneten Albumins. Sinkt jedoch der Silber-
halt des Reagens auf nur 1 pro Mille, so reduciren diese Körper nicht mehr.

Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des lebenden Protoplasmas gegen
etallische Gifte schien uns anfangs der Eintritt des Todes durch Molekularver-
hiebung wahrscheinlicher zu sein, als ein wirkliches Reagiren im obigen Sinne.
dess im Verlaufe unserer Versuche fanden wir bald, dass wir mit so ausseror-
ntlichen Verdünnungen operiren konnten, dass eine Vergiftung kaum anzunehmen
ar. Unser Reagens** enthält auf 100 000 Thle. Wasser nur 1 Thl. Silbernitrat,
d wirkt noch, wenn auch schwächer, bei der zehnfachen Verdünnung. Die Grenze
doch, bei welcher noch eine wahrnehmbare Reaction stattfindet, liegt ungefähr bei
Theil Silbernitrat auf 2 Millionen Theile Wasser. Das lebende Protoplasma ist
her ein feineres Reagens auf Silber, als Salzsäure oder Schwefelwasserstoff, welche
hon bei 300 000 facher Verdünnung des salpetersauren Silbers keine deutliche
eaction mehr geben, und es muss jene daher zu den feinsten, in der Chemie be-
nnten Reactionen gerechnet werden.

Um unserer Sache völlig sicher zu sein, schien es uns vor allem nöthig, fest-
stellen, bei welchen Verdünnungen die gegen Silberoxyd empfindlichsten Körper
erhaupt noch reagiren, und unseren Blick besonders auf in der organischen Na-
r vorkommende Verbindungen zu richten. Am empfindlichsten sind bekanntlich
örper, welche die Aldehydgruppe enthalten. In der That geben z. B. Benzaldehyd
d Acetaldehyd noch eine deutliche Reaction bei einem Gehalte von 1 Thl. Silber-
itrat (bei Gegenwart von Alkali) auf 100 000 Thle. Wasser, während Glykose
ermit kaum eine deutliche Reaction mehr giebt, indem selbst bei Anwendung
nes halben Liters Reagens weder eine Spur von Spiegel, noch von schwarzem
ulver selbst nach zweitägigem Stehen oder beim Erwärmen sich abscheidet und

---

*Es ergiebt sich diese Gruppe direct aus der oben citirten Hypothese über die Bildung des
lbumins aus Asparaginsäurealdehyd.

**Das Reagens wird am besten auf folgende Art hergestellt: Man bereitet sich a. eine Lö-
ng von 1 p. c. Silbernitrat; b. verdünnt eine Mischung von 13 ccm Kalilauge von 1,333 spec.
ewicht und 10 ccm liquor Ammonii caust. von 0,964 spec. Gewicht auf 100 ccm. Von beiden
lüssigkeiten mischt man vor dem Gebrauche je 1 ccm mit einander und verdünnt diese 2 ccm
f 1 l. Die fertige Mischung vorräthig aufzubewahren, empfiehlt sich wegen allmäliger Silberab-
heidung im Lichte nicht.

nur eine schwache opalisirende Bräunung* auftritt. Den Aldehyden zunächst stehen die von E. FISCHER entdeckten Hydrazine (charakteristische Gruppe: $-NH-NH_2$), welche jedoch bis jetzt nie in der belebten Natur, weder im Pflanzen- noch im Thierreiche, aufgefunden wurden, und wohl auch nicht in Zukunft angetroffen werden dürften. Ihre Reactionsgrenze liegt bei ca. 1 : 80 000. Pyrogallussäure und Hydrochinon [mit 3 resp. 2 Gruppen: $-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$] besitzen eine Reactionsgrenze von etwa 1 : 12 000, worauf dann Gallus- und Gerbsäure folgen, welchen sich weiterhin die Ameisensäure anschliesst mit einer Reactionsgrenze von 1 : 1000. Mit noch concentrirterer alkalischer Silberlösung reagiren viele Körper mit den Gruppen $\overset{|}{\underset{|}{C}}HOH$ und Phenol [mit einer Gruppe $-\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$]. Mit einer ammoniakalischen Silberlösung von 1 Thl. NO_3Ag auf 1 Million Theile aq. reagirt kein bekannter Körper mehr, und unsere oben auseinander gesetzte Auffassung wird daher gerechtfertigt erscheinen. (Fortsetzung folgt.)

* Diese wohl auf Silberoxydulbildung beruhende Bräunung kann — besser als TROMMER'S Probe — zum mikrochemischen Nachweise von Glykose dienen, wenn man die Abwesenheit mancher dem Gerbstoffe verwandter Körper, welche sich mit äusserst verdünntem NH_3 allein schon bräunen, dargethan hat. Man wende jedoch, um Täuschungen zu vermeiden, stets obige Verdünnung an, lasse ferner eine grosse Menge Lösung längere Zeit auf die Schnitte einwirken.

Patente: W. CH. YOUNG, Poplar, Middlesex. *Fabrication von Ammoniumsulfat.* Leiten der Destillationsproducte des Gaswassers zusammen mit einem Luftstrome durch einen Ofen zum Verbrennen des Schwefelammoniums. (E. P. 1310. 30. März. 1880.) — TH. GRAHAM YOUNG, Kelly. *Bereitung von Ammoniak.* Elektrische Entladung und Schlagen durch ein Gemenge von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff. (E. P. 1640. 26. April. 1880.) — Actiengesellschaft Croix, Croix. *Darstellung der kohlensauren Alkalien mittels Trimethylamin.* Neuerungen. (D. P. 13397. 10. Juli 1880.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 36. **Chemisches Central-Blatt.** 7. Sept. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

Th. W. Engelmann, Neue Methode zur Untersuchung der *Sauerstoffausscheidung pflanzlicher und thierischer Organismen.* (PFLÜG. Arch. **25.** 285—92. 20. Juni. Utrecht.)

P. Miquel und **L. Benoist,** Ueber das *Sterilisiren leicht veränderlicher thierischer und pflanzlicher Substanzen* in der Kälte. PASTEUR bemerkt in seiner Abhandlung über die pathologen Mikrobien, dass man Flüssigkeiten von ihnen durch Filtriren mittels Gyps befreien kann. Die Vff., welchen die genauere Anordnung derartiger Versuche PASTEUR's unbekannt ist, meinen, dass, wenn eine solche Filtration selbst auch leicht auszuführen sein möge, es doch wohl schwieriger ist, die Flüssigkeit vor den Infectionsursachen zu schützen, welche die Operation selbst begleiten. Der Zweck der vorliegenden Mittheilung ist, auf ein einfaches Verfahren hinzuweisen, welches gestattet, auf leichte Weise grosse Mengen von Fleisch- und Pflanzensäften absolut frei von Bacterien zu erhalten.

Der lange, schwach conische Hals eines Ballons wird etwa in seiner Mitte zu einer engen Röhre ausgezogen und unterhalb dieser Röhre mittels der Lampe seitlich ein 3 bis 4 cm langes Capillarrohr angeblasen. Hierauf bringt man in den Hals von oben her etwas Asbest und darauf eine 6—7 cm hohe Schicht Gyps. Der Apparat wird in diesem Zustande 1—2 Wochen lang in einem Bade von 40° getrocknet und darauf langsam bis 170° erhitzt, um die an den inneren Wänden des Ballons anhaftenden, sowie in dem Asbest und in dem Gyps vorhandenen Keime vollständig zu tödten. Nachdem dies geschehen, schmilzt man, so lange der Ballon heiss ist, die seitliche Capillarröhre an ihrem Ende zu. Es kann jetzt Luft nur durch den Gyps eindringen, welche somit ihrer Keime völlig beraubt wird. Um nun die zu conservirende Flüssigkeit hinein zu bringen, verfährt man folgendermassen: Die Spitze des seitlichen Capillarrohres wird wieder abgebrochen, der Kolben etwas erwärmt und die Spitze in siedendes Wasser getaucht, um 40 bis 50 ccm eindringen zu lassen. Diese werden zum Sieden erhitzt, und wenn dadurch alle Luft ausgetrieben, während noch Dampf ausströmt, die Capillarröhre zugeschmolzen, zugleich aber muss die zu conservirende Lösung in den Hals auf den Gyps gegossen werden. Durch den Luftdruck wird diese völlig klar in den Ballon getrieben, und nachdem derselbe gefüllt ist, schmilzt man den oberen Theil, der den Gyps enthält, ab.

Damit die Operation völlig gelinge, ist es nöthig, dass das Gypsfilter dicht an der Glaswand adhärire und hinreichend porös sei. Soll dies gelingen, so muss man den Gyps zuvor langsam trocknen und ihm überdies eine gewisse Elasticität geben, was dadurch gut gelingt, dass man ihn mit einer faserigen Substanz, z. B. mit Asbest, mischt. Auch darf er weder mit zu wenig, noch zu viel Wasser angerührt werden. Im ersteren Falle filtriren die Flüssigkeiten durch ihn ausserordentlich langsam, im letzteren Falle erweicht er und hält die Keime nicht zurück. Das beste Verhältniss ist 46 Thle. Wasser, 52,4 Thle. Modellirgyps und 1,6 Thle. Fadenasbest. Letzterer wird in das Wasser gebracht und der Gyps damit angerührt. Eine andere Ursache, welche das Misslingen bewirken kann, liegt darin, dass sich der Gyps in manchen Flüssigkeiten löst. Wenn irgend eine Stelle im Filter für das Wasser leichter durchlässig ist, so bildet sich hier leicht ein Kanal,

durch welchen die Lösung läuft, ohne zu filtriren. Dieser wird immer mehr und mehr erweitert und der Erfolg beeinträchtigt. Um diesem Uebelstande zu begegnen, muss man den Gyps zuvor mit der Flüssigkeit, welche man filtriren will, sättigen.

Fleisch und Pflanzensäfte mit ihrem mehrfachen Gewichte Wasser verdünnt, normaler Harn, überhaupt Flüssigkeiten von geringer Zähigkeit filtriren rasch. Setzt man gleichzeitig zwei Ballons von 600 ccm Inhalt in Thätigkeit, so erhält man 1 l Filtrat in einer Zeit von 6—12 Stunden, während welcher jene Flüssigkeiten noch keine wesentliche Veränderung erleiden. Blutserum dagegen und besonders concentrirte Eiweisslösungen filtriren weit langsamer, und es kann 24 Stunden, ja selbst 8 Tage dauern, ehe der Apparat gefüllt ist. In einem solchen Falle muss man denselben mit einem Mantel von Eis umgeben.

Diese Conservirungsmethode hat vor den übrigen den Vorzug, dass die zu conservirenden Flüssigkeiten nicht erhitzt zu werden brauchen und also auch dadurch keinerlei Veränderung erleiden können. (Bull. Par. **35.** 952—57. 20. Mai. Paris, Soc. Chim.)

Florian Stöckly, Zur Kenntniss der *Fäulnissproducte des Gehirns.* Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Fäulnissproducte des Gehirns hat Nencki die Beobachtung gemacht, dass, wenn Hirnsubstanz mit Wasser zu Brei angerührt wird, bei der Bruttemperatur fault, nicht wie aus reinem Eiweiss oder aus anderen Geweben des Thierkörpers *Indol*, sondern vorwiegend *Skatol* neben Spuren von Indol entstehen. Es war zu erwarten, dass in diesem Falle, wo sich statt Indol hauptsächlich Skatol bildet, auch noch andere, vielleicht bis jetzt noch nicht isolirte Fäulnissproducte auftreten werden. Vf. hat auf Nencki's Veranlassung Versuche nach dieser Richtung hin angestellt. Da Nencki die relativ grösste Menge Skatol nach 6- oder 8tägiger Fäulniss des Gehirns erhielt, so liess Vf. bei seinen ersten Versuchen die Fäulniss ebenfalls so lange andauern. Rinderhirn in Portionen von 0,5—1 kg wurde mit dem sechsfachen Gewichte Wasser bei 35—40° 8 Tage lang digerirt, sodann schwach mit Essigsäure angesäuert und die Flüssigkeit aus tubulirten Retorten bis auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volums abdestillirt. Das Destillat wurde mit Natronlauge neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Rückstand, welcher, wie die genauere Untersuchung zeigte, fast nur aus *Skatol* und *Parakresol* bestand, wurde zur Trennung der beiden Substanzen mit etwas Wasser versetzt und so lange destillirt, bis eine Probe des Destillates, mit Pikrinsäure und Salzsäure versetzt, keine Fällung von pikrinsaurem Skatol mehr gab. Durch Destillation der Pikrinsäureverbindung mit wässerigem Ammoniak wurde das freie Skatol mit Spuren von Indol erhalten. Nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser war das Skatol indolfrei. Aus dem Retortenrückstande wurde dann nach Entfernung des Skatols durch Ansäuern mit Schwefelsäure und wiederholte Destillation Parakresol gewonnen, welches aus dem Destillate sich in Oeltröpfchen abschied. Das Destillat, welches mit Bromwasser Tribromphenol lieferte, wurde durch Eisenchlorid blau gefärbt. Man kann demnach ziemlich sicher annehmen, dass hauptsächlich Parakresol, vielleicht mit geringen Mengen Phenol vermengt, vorlag.

In dem mit den Wasserdämpfen nicht flüchtigen Rückstande wurden Fettsäuren von der Essigsäure bis zur Capronsäure incl., und ausserdem *Hydrozimmtsäure* aufgefunden. Nencki hat diese sehr wahrscheinlich schon unter den Händen gehabt, denn er theilt mit, dass sich unter den Producten der Eiweissfäulniss noch eine syrupartige, in Aether lösliche, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Säure gefunden habe, welche, mit Zinkoxydhydrat gekocht, ein stickstofffreies, in Wasser lösliches und in undeutlichen Blättern krystallisirendes Zinksalz lieferte. Er hat indess den Gegenstand nicht weiter verfolgt, nachdem E. Salkowski und E. und H. Salkowski mitgetheilt hatten, dass sie aus den Producten der Eiweissfäulniss Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure isoliren konnten. Die Menge der vom Vf. gewonnenen Hydrozimmtsäure war ziemlich beträchtlich. Aus 5 kg Hirn wurden etwas mehr als 20 g Säure gewonnen. Ausser den genannten Körpern und geringen Spuren von Pepton und Leucin wurden keine weiteren Spaltungsproducte erhalten.

Dagegen fand Vf., als er die Fäulniss in einem früheren Stadium unterbrach, ausser flüchtigen Fettsäuren und Hydrozimmtsäure auch Amidosäuren, hauptsächlich aus *Leucin* bestehend, und *Bernsteinsäure*. Dass letztere erst bei der Fäulniss entstanden, wurde durch die Untersuchung von frischem Gehirn nachgewiesen, welche keine Bernsteinsäure gab. Wahrscheinlich wird sie durch Zersetzung eines der Hirnbestandtheile, des Glykogens, gebildet. Im Beginne der Fäulniss, in den ersten 3—5 Stunden, reducirt die faulende Flüssigkeit alkalische Kupferlösungen, ähnlich wie dies nach Beobachtungen von M. Ekunina bei Muskeln und namentlich bei Leber der Fall ist. In den späteren Stunden verschwindet diese reducirende Substanz. Da nun nach den Untersuchungen Ekunina's das Glykogen durch Spaltpilze in Milchsäure oder Bernsteinsäure verwandelt wird, und bei der Fäulniss der Lebersubstanz, des glykogenreichsten Gewebes, relativ die grösste

Menge Milchsäure und Bernsteinsäure gebildet wird, so ist die Annahme, dass die bei der Hirnfäulniss auftretende Bernsteinsäure von dem Hirnglykogen herrühre, durchaus berechtigt. Dass der postmortale Schwund des Glykogens im Muskel nichts mit der Todtenstarre zu thun hat und nur Folge der eintretenden Fäulniss ist, geht aus den vor kurzem publicirten interessanten Untersuchungen BÖHM'S (PFLÜGER'S Archiv **23.** 53) hervor. Nur seine Erklärung über den Eintritt der Fäulniss im Muskel, „es seien offenbar die bei der fauligen Zersetzung des Blutes und des Darminhaltes gebildeten Gase (!), die rasch auch zu den Muskeln diffundiren und auch dort eine faulige Entmischung einleiten," keineswegs eine glückliche.

Die basischen Producte der Hirnfäulniss hat Vf. nicht untersucht, da bereits hierüber Angaben von F. SELMI (Di alcuni prodotti volatili del cervello putrefatto. Gazetta Chimica Italiania **6.** 468) vorliegen. SELMI erhielt aus dem Gehirne von Leichen, die nach 1—3 Monaten ausgegraben wurden, in grosser Menge Trimethylamin. Bemerken möchte Vf. nur, dass die von SELMI beobachtete, beim Eindampfen des Destillates mit Salpetersäure eintretende rothe Färbung sehr wahrscheinlich von Hydrozimmtsäure herrührte. (Journ. prakt. Chem. **24.** 17—24. Mitte Juni. [2. April.] Bern, NENCKI'S Labor.)

J. Reinke und **H. Rodewald,** Ueber *p-Cholesterin aus Aethalium septicum.* Bei einer Untersuchung der chemischen Zusammensetzung des Protoplasma von Aethalium septicum gelang es, eine Substanz zu isoliren, welche im Allgemeinen eine grosse Uebereinstimmung mit dem Cholesterin und Isocholesterin des Thierkörpers, sowie mit dem von BENEKE in den Erbsen aufgefundenen Cholesterin, das neuerdings durch HESSE mit dem Namen Phytosterin belegt worden ist, zeigt. In der chemischen Zusammensetzung scheint es mit dem thierischen Cholesterin isomer zu sein. Durch sein Verhalten aber, sowie durch die Eigenschaften seines Benzoësäureäthers unterscheidet es sich deutlich von dem Cholesterin und Isocholesterin, weniger von dem Phytosterin, doch ist es auch mit diesem kaum identisch, was sich mit Sicherheit erst wird aussagen lassen, wenn das Phytosterin erst näher untersucht sein wird. Die Vff. geben daher der Substanz den Namen *p-Cholesterin,* weil sie an der Isomerie der Cholesterine vor der Hand festhalten. (LIEB. Ann. **207.** 229—35. Mitte April. [18. Febr.] Göttingen, pflanzenphysiol. Inst.)

Balland, Ueber *Phytolacca dioïca.* Vf. giebt eine botanische Beschreibung der Pflanze, in welcher auch Mittheilungen über Zusammensetzung des Fruchtsaftes enthalten sind. Die Früchte geben beim Auspressen etwa 74 p. c. eines dicken gelblichen Saftes von schwachem und ekelerregendem Geruche und 1,100 spec. Gewichte, an der Luft bei 20° klärt er sich langsam und geht nicht freiwillig in Gährung über. Nach dem Filtriren ist seine Farbe braun. Verdünnt man ihn mit Wasser, so wird er hell und fluorescirend. Beim Abdampfen hinterlässt er 24,6 p. c. Extract und beim Einäschern 1,86 Asche. Die Zusammensetzung ist folgende:

Wasser	75,40
Chlorophyll, Wachs, Harz, ätherisches Oel u. flüchtige Säuren	0,45
Reducirender Zucker	3,20
Nicht reducirender Zucker	11,20
Organische, nicht bestimmte Säure	2,60
Gummi	4,40
Eiweisskörper, Pectinsubstanzen	0,89
Salze	1,86
	100,00.

Das Harz ist sehr scharf und in Aether löslich; es ist nur in sehr geringer Menge vorhanden, ebenso wie das ätherische Oel, welches dem Safte seinen eigenthümlichen Geruch verleiht. Die flüchtige Säure giebt bei der Aetherification einen flüchtigen, sehr angenehm riechenden, an Butter erinnernden Aether. Die andere organische Säure, deren Elementaranalyse nicht ausgeführt wurde, findet sich in dem alkoholischen Extracte als Kalisalz: Dieses in unlöslich in Aether, löslich in Wasser, unkrystallisirbar und fällt Bariumnitrat nicht. Hierdurch ergiebt sich einige Aehnlichkeit mit der Phytolaccasäure, welche TERREIL (S. 40) aus den Beeren von Phytolacca decandra extrahirt hat. (C. r. **92.** 1429—30. [13.*] Juni.)

A. Danilewsky, Ueber die *Entstehungsweise von Chondrin und Glutin* aus den Eiweisskörpern. Es unterlag wohl niemals einem Zweifel, dass Chondrogen und Glutinogen oder ihre uns besser bekannten Modificationen Chondrin und Glutin im thierischen Körper sich aus höheren oder echten Eiweissstoffen ausbilden. Aber die Art und Weise der Entstehung dieser Körper liegt noch ganz und gar im Dunkeln, obwohl diese Frage in physiologischer Hinsicht von grosser Tragweite ist. Im Laufe seiner Studien über die chemische *Constitution der Eiweissstoffe* ist Vf. unter anderen auch auf Thatsachen geführt

worden, welche es ihm auf Grund der bekannten chemischen Unterschiede zwischen Chondrin und Glutin einerseits, und Albuminen, Globulinen und Caseïn andererseits erlaubt haben, eine Ausbildung der ersteren aus den letzteren zu erzielen. Im wesentlichen ist ihm dieses auch gelungen, obwohl mehrere, die Bildungsprocesse aufklärende Fragen noch nicht vollständig ausgearbeitet sind. Die von ihm dargestellten Körper sind noch nicht mit Chondrin und Glutin in allen Beziehungen identisch, doch lässt sich ihre naheste Verwandtschaft mit den entsprechenden nativen Stoffen durchaus nicht verkennen. Darum wird Vf. diese verwandten Körper als *Chondronoïd* und *Glutinoïd* bezeichnen. Der Vf. beschreibt die Darstellung dieser beiden Stoffe und giebt eine ausführliche Charakteristik derselben. (Med. Centralbl. **19.** 481—86. 2. Juli. Genf.)

B. Danilewsky, Ueber die *Verbrennungswärme der Eiweisskörper und Peptone.* Diese Versuche wurden in STOHMANN's Laboratorium in Leipzig mit dem von letzterem construirten Calorimeter (**79.** 285) ausgeführt. Man mischt die Substanz mit chlorsaurem Kali und Mangansuperoxyd, sowie auch mit einem Zusatze (4—5 g) von geglühtem Bimssteinpulver, um die Verbrennung zu verlangsamen und sie dadurch vollkommener zu machen. Eine solche Verzögerung der Verbrennungsdauer auf 35—50 Secunden ist besonders für die stickstoffhaltigen Substanzen von grosser Wichtigkeit. Da die Eiweisskörper schwer verbrennlich sind, so wurde in manchen Bestimmungen zu dem Verbrennungsgemische noch eine gewisse Menge von Anthrachinon hinzugesetzt, welches beim Verbrennen eine grosse Wärmemenge entwickelt und dadurch eine vollständigere Oxydation des Eiweisses befördert. Die Eiweisskörper wurden nach der Bearbeitung mit siedendem Alkohol und Aether vollständig getrocknet und verbrannt; für jede Verbrennung wurden 0,6—1,25 g genommen. Die Peptone waren drei verschiedenen Quellen entnommen: von WIRTH's Fabrik, von SCHUCHARDT und aus DRECHSEL's Laboratorium in Leipzig. Folgendes sind die aus mehreren Versuchen erhaltenen Mittelwerthe, berechnet für je 1 g Substanz:

Name der Substanz	Verbrennungswärme	Name der Substanz	Verbrennungswärme
Pflanzenfibrin	6231 cal	Pepton von DRECHSEL	4997 cal
Kleber	6141	Glutin aus Hausenblase	5493
Legumin	5573	Chondrin	4909
Caseïn aus Milch	5785	Harnstoff	2537
Blutfibrin	5709	LIEBIG's Fleischextract	3206
Pepton von SCHUCHARDT	5334	Fett, m. kaltem Aether exrahirt	9686
Pepton von WIRTH	4876		

Die genaue Bestimmung der Verbrennungswärme des Harnstoffes ist sehr schwer auszuführen, weil die Entwickelung salpetriger Säure kaum zu vermeiden ist; es wurden deshalb auch merklich abweichende Resultate erhalten. Nach FRANKLAND beträgt die Verbrennungswärme des Harnstoffes 2206; wahrscheinlich ist aber auch dieser Werth etwas ungenau, der wirkliche dürfte höher sein, etwa 2300—2400. Die für die Eiweisskörper erhaltenen Zahlen sind grösser als die FRANKLAND'schen, und zwar um mehr als 15 p. c. Vf. vermuthet, dass auch seine Zahlen noch etwas unter den wirklichen Werthen stehen, und dass die Verbrennungswärme der thierischen Eiweisskörper wahrscheinlich noch ungefähr um 3—5 p. c. höher ist, nämlich bis 6000 cal; dies gilt auch für die pflanzlichen Eiweisskörper. Für die Physiologie der Proteïnsubstanzen ist es interessant, dass die pflanzlichen Eiweisskörper, mit Ausnahme des Legumins, eine bedeutend höhere Verbrennungswärme als die thierischen besitzen (um 9 p. c.). Dieses Ergebniss könnte man wohl a priori vermuthen, wenn man die physikalisch-chemischen Umwandlungen berücksichtigt, welche den Uebergang des pflanzlichen Eiweisses in thierisches begleiten, resp. bedingen. Vergleicht man die Verbrennungswärme der Eiweisskörper und Peptone, so ist erstere weit grösser, d. h. die Gewichtseinheit des Eiweisses besitzt einen grösseren Spannkraftvorrath, als das Pepton. Dies kann zu der Vermuthung führen, dass bei der Umwandlung der Eiweisskörper in Peptone eine gewisse Wärmemenge frei wird, und umgekehrt, dass im entgegengesetzten Falle, der in Geweben und Säften des Organismus stattfindet, eine Quantität der lebendigen Kraft (Wärme) gebunden wird. Für diese Voraussetzung fehlt es zwar noch an einem sicheren Beweise, allein ihre Wahrscheinlichkeit wird durch die neueren Untersuchungen von A. DANILEWSKY unterstützt, nach denen die Peptonisation mit einem Hydratationsvorgange verbunden ist. Auf diese Weise bekommt dieser Process eine grosse Analogie mit einigen fermentativen Umwandlungen der

Kohlehydrate: Inversion des Rohrzuckers, Uebergang der Stärke in Dextrin und Ptyalose etc. Als Beispiel führt Vf. die hydrolytische Zerspaltung des Milchzuckers an:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Wärmetönung: 1 423 000— (709 000 + 701 000) = + 13 000
Dextrose Lactose.

Vf. führt noch andere Momente an, welche diese Auffassung wahrscheinlich machen.

Diese Bestimmungen der Verbrennungswärmen der Eiweisskörper sind in Bezug auf die Frage über die Kräftequellen des thierischen Organismus und speciell auf die Frage über den Ursprung der Muskelkraft von Interesse. Führt man die obigen Werthe statt der FRANKLAND'schen, welche gewöhnlich bei der Darlegung dieser Frage angewendet werden, in die Berechnung ein (Verhältnisse zwischen der verrichteten mechanischen Arbeit und Energie der chemischen Metamorphose), so wird das Resultat natürlich mehr zu Gunsten der Eiweisskörper als Generatoren der Muskelkraft sprechen, als es bis jetzt der Fall war. (Med. C.-Bl. **19.** 465—67 und 486—90. 25. Juni und 2. Juli. Charkow.)

J. Seegen, Ueber die *Einwirkung der Leber auf Pepton.* Die Versuche haben Folgendes ergeben: Bei allen Leberstücken, welche circa eine Stunde mit einer Peptonlösung in Berührung waren, ist der Gehalt an Zucker, wie der Gehalt an Kohlehydraten beträchtlich grösser, als in den unter ganz gleichen Bedingungen, nur ohne Berührung mit Pepton behandelten Leberstücken. Bei einigen Versuchen ist dieses Plus an Zucker und Kohlehydraten auch in jenen Leberstücken nachzuweisen, welche durch 24—48 Stunden mit der Peptonlösung in Berührung waren. Bei manchen Thieren ist bei längerer Berührung dieses Plus verschwunden, es ist unzweifelhaft in Säure umgesetzt worden, wofür schon der sehr hohe Säuregrad dieser lange mit Peptonlösungen gestandenen Leberstücke spricht. Diese letzterwähnte Erfahrung, das Verschwinden des Zuckers nach längerem Stehen mit Peptonlösung, spricht dafür, dass die Leber als solche die Umwandlung des Peptons veranlasst. Würde das Kochen erst diese Umwandlung bewirken, dann müsste das Zuckerplus stets eben so gut in den nach 24 und nach 48 Stunden mit Pepton gekochten Leberstücken zur Erscheinung kommen. Ein directer Versuch, in welchem die mit Pepton versetzte Leber sogleich gekocht wurde, bestätigte auch wirklich, dass unter dieser Bedingung keine Zuckerzunahme stattfinde. Freilich war in diesem Versuche die Menge der übrigen Kohlehydrate doch beträchtlich vermehrt worden. Vf. möchte nur bemerken, dass bei diesem Versuche, trotzdem die Leber sogleich nach dem Aufgiessen der Peptonlösung in kochendes Wasser eingetragen wurde, durch das Eintragen der mit 50 ccm Flüssigkeit übergossenen 50 g Leber das Kochen aufhörte, und es doch eine Weile brauchte, bis die Gesammtflüssigkeit wieder auf Siedehitze gebracht war. Es wäre denkbar, dass innerhalb dieser Zeit die Spaltung, resp. die Bildung der Kohlehydrate bewirkt worden sei. Darüber, wie über vieles andere müssen erst weitere Versuche Aufschluss geben. Es muss die nächste Aufgabe sein, zu zeigen, wie lange nach dem Tode, und wie rasch die Leber eine solche Umwandlung zu bewirken vermag; es muss ferner versucht werden, dem stickstoffhaltigen Spaltungsproducte des Peptons beizukommen. Auf Grundlage der eben mitgetheilten Versuche ist es sicher gestellt, dass die Leber unter gewissen Bedingungen bei längerem Zusammensein mit einer Peptonlösung einen grösseren Gehalt an Zucker und Kohlehydraten enthält, und es ist die Annahme berechtigt, dass die Leber im Stande ist, aus Pepton Zucker und Kohlehydrate, welche in Zucker umwandelbar sind, zu bilden. Die Erkenntniss ist neu, dass nicht aller Leberzucker, wie man bisher meinte, aus Glykogen entsteht, und es ist darum ein Schritt nach vorwärts, nachgewiesen zu haben, dass die Leber aus einem den Eiweisskörperchen nahe stehenden, für die Körperöconomie so hochwichtigen Materiale Zucker und Kohlehydrate zu bilden vermag. Ob sie dies im Leben thut, ob der Leberzucker und ein Theil des Leberglykogens aus Pepton stammt, darüber müssen weitere Untersuchungen Aufschluss geben. (PFLÜGER's Arch. **25.** 165—176 25. Mai. Wien.)

A. Poehl, Zur Lehre vom *Pepton.* Mit einer eingehenden Untersuchung der Eigenschaften und der Bildung des Peptons beschäftigt, hat Vf. Gelegenheit gehabt, die von EICHWALD aufgestellte Lehre, dass flüssiges Eiweiss in Berührung mit thierischen Geweben bei der Temperatur des Thierkörpers sich in Pepton verwandelt — nicht nur durch neue Versuche zu bestätigen, sondern diese wichtige physiologische Thatsache auch auf Eiweisskörper, die sich in den verschiedensten Gerinnungs- und Quellungszuständen befinden, auszudehnen. Es ergiebt sich, dass alle Eiweisskörper durch Berührung mit thierischen und pflanzlichen Geweben in Pepton übergeführt werden. Diese Peptonbildung geschieht z. B. unter der Einwirkung von Lungen- oder Nierengewebe auf gequollenes Fibrin bei Blutwärme eben so energisch, wie unter Einwirkung von Pepsin. Die von EICHWALD aufgestellte Ansicht, dass zwischen den genuinen Eiweisskörpern und den Peptonen ganz

allmälige Uebergangszustände existiren, welche nur auf verschiedenen Hydratationszuständen beruhen, erhält eine weitere Bestätigung durch die Thatsache, dass Pepton durch Behandlung mit wasserentziehenden Substanzen (Alkohol und Alkalisalze) in fällbares Eiweiss zurückverwandelt wird. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1355. 27. Juni [26. Mai]. St. Petersburg).

H. Fleck, Ueber das *Verhalten zinkhaltiger Eisenglasur gegen kohlensaure Mineralwässer*. Vf. hatte die Frage zu beantworten, ob der Benutzung einer mit einer zinkhaltigen Glasur versehenen Eisenröhre als Leitungsrohr für einen Eisensäuerling in sanitärer Hinsicht Bedenken entgegen stehen könnten. Die quantitative Analyse ergab einen Gehalt von 6,15 p. c. Zinkoxyd, welches in der Wärme durch Behandlung mit Salzsäure gelöst wurde. Durch längere Zeit fortgesetzte Behandlung mit kohlensaurem Wasser wurde von diesem Zinkgehalte etwa 43 p. c. gelöst, danach aber weiter nichts mehr aufgenommen. Vf. kommt hierdurch zu dem Schlusse, dass die Anwendung eines solchen Rohres zu dem betreffenden Zwecke in gesundheitlicher Hinsicht unbedenklich ist. (Rep. anal. Chem. **1**. 168—69. 1. Juni. Dresden.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. P. Dunnigton, Ueber den *Mikrolith von Amelia Co., Virginia*. Dieses Mineral wurde in den Glimmerbrüchen bei Amelia von FONTAINE gesammelt. Seine Härte ist geringer als 6, spec. Gew. 5,656, harzglänzend, Farbe wachsgelb bis braun, Strich blass ockergelb, halb durchscheinend, Bruch muschelartig. Im Röhrchen erhitzt, decrepitirt es und giebt Wasser ab. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Ta_2O_5	68,43	Fe_2O_3	0,29
Nb_2O_5	7,74	Na_2O	2,86
WO_3	0,30	K_2O	0,29
SnO_2	1,05	F	2,85
CaO	11,80	H_2O	1,17
MgO	1,01		100,25
BeO	0,34	Differenz für	
U_2O_3	1,59	O statt F	1,20
Y_2O_3	0,23		99,05
Ce_2O_3 und Di_2O_3	0,17		
Al_2O_3	0,13		

Nimmt man an, dass die Basen äquivalente Mengen Kalk vertreten, und vernachlässigt das Wasser, so hat man folgende Atomverhältnisse:

Ca	Ta	Nb	Sn u. W	F	O
32,9	30,9	5,8	0,83	15	118,6.

Betrachtet man ferner Fe_2O_3 und Al_2O_3 als Beimengungen, so ergiebt sich die Formel:

$$m(CaWO_3), 3(Ca_2Ta_2O_7) + NbOF_3.$$

(Amer. Chem. Journ. **3**. 130—33. Mai. [April.] Univ. of Virginia.)

E. Maillard, Ueber die Bildung von krystallisirtem *Phosphoreisen* und *Anorthit*. In den brennenden Steinkohlengruben von Commentry in der geschmolzenen Masse einer Schieferschicht, welche das brennende Steinkohlenlager bedeckt, finden sich stahlgraue, magnetische, sehr harte Krystalle von der Dichte 6,71, welche 84,28 p. c. Eisen, 12,10 Phosphor, ausserdem 1,65 Arsen und 1,75 Schwefel, sowie Spuren von Kohlenstoff enthalten, sie entwickeln mit Säuren Schwefelwasserstoff. Das Phosphoreisen zersetzt sich viel schwieriger. Ausserdem wurden in jener Schicht Krystalle von Anorthit gefunden. (C. r. **92**. 933—35. [11.*] April.)

C. Friedel und **Edm. Sarasin,** Ueber die *künstliche Darstellung von Orthit auf nassem Wege*. Die wässerigen Einschlüsse, welche man im Quarz der Granite findet, zeigen, dass dieses Mineral und demnach auch der Feldspath auf nassem Wege bei Gegenwart von Wasser entstanden sind. Damit sich ein wasserfreies Silicat unter diesen Bedingungen bildet, erscheint eine hohe Temperatur nöthig. Andererseits haben die interessanten Versuche von DAUBRÉE über die Zersetzung von Feldspath durch Wasser gezeigt, dass dieses Mineral kieselsaures Kali bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Wasser abgiebt, und deshalb gelangten die Vff. zu der Annahme, dass, wenn Feldspath sich bei Gegenwart von Wasser bilden soll, dies nur innerhalb einer Mutterlauge geschehen kann, welche reich an einem alkalischen Silicat ist. Die in diesem Sinne angestellten Versuche, welche die Vff. bereits seit längerer Zeit fortsetzen, haben in der That zur künstlichen Darstellung von Orthit, zu gleicher Zeit auch von Quarz und Tri-

dymit geführt. Die Versuche wurden in einem starken, inwendig mit Kupfer oder Platin ausgekleidetem Stahlrohre, das man einer starken Erhitzung aussetzte, ausgeführt. Eine genaue Beschreibung derselben ist im Originale angegeben. (C. r. **92.** 1374—78. [13.*] Juni.)

C. Zincken, *Aphorismen über fossile Kohlen:* Uebersicht über die Vorkommen von *Bogheadkohle* und *Cännelkohle*. (B.- u. H.-Z. **40.** 229—31. 24. Juni.)

Wilh. Friedr. Gintl, Chemische Untersuchung der *Ambrosiusbrunnenquelle* zu Marienbad in Böhmen. Diese nach ihrer Neufassung im Jahre 1875 nicht wieder untersuchte Quelle hat eine Ergiebigkeit von 439,2 l pro Stunde und eine Temperatur von 9,6° bei 19,8° Lufttemperatur. Das aus ihr entweichende Gas besteht aus Kohlensäure. Schwefelwasserstoff konnte in der frischen Quelle nicht nachgewiesen werden. Das Resultat der Analyse ist folgendes:

10 000 g Wasser enthalten:

Die kohlensauren Salze berechnet als:

	Einfache Carbonate	Doppelte Carbonate
Schwefelsaures Kali	0,34588 g	0,34588 g
Schwefelsaures Natron	3,11345	3,11345
Schwefelsaurer Kalk	0,45850	0,45850
Salpetersaures Natron	0,00669	0,00669
Chlornatrium	0,13782	0,13782
Chlormagnesium	0,25080	0,25080
Kohlensaures Natron	0,58400	0,82641
Kohlensaures Lithion	0,00424	0,00676
Kohlensaure Magnesia	1,89464	2,88707
Kohlensaurer Kalk	2,08500	3,00240
Kohlensaures Eisenoxydul	1,20849	1,66688
Kohlensaures Manganoxydul	0,01830	0,02530
Bas. phosphors. Thonerde	0,05256	0,05256
Kieselerde	0,49860	0,49860
Arsen	Spuren	Spuren
Ammoniak	"	"
Brom und Fluor	"	"
Salpetrige Säure	"	"
Strontian	"	"

Freie Kohlensäure 22,94306 = 12046,2 ccm bei 9,6° und 760 mm.

(Journ. prakt. Chem. **24.** 25—38. Mitte Juni. [Dec. 1880.] Prag.)

Max Buchner, *Analyse des Lindenbrunnen in Zlatten bei Pernegg in Steiermark.* Diese Quelle befindet sich in der Gemeinde Kirchdorf, etwa 2 km nordwestlich der Südbahnstation Pernegg, neben dem Gasthause „zur Linde“ in Zlatten, an der Wien-Triester Reichsstrasse; das Wasser wird durch ein Pumpwerk aus dem etwa 14 m tiefen Schachte gehoben. Was die geologischen Verhältnisse betrifft, so liegt die Quelle im Bereiche des Hornblendegesteines, welches sich von da in südlicher und östlicher Richtung verbreitet, hart an der Grenze des Glimmerschiefergebietes, welches im benachbarten Hochanger und im Nordabhange des Rennfeldes vorherrscht. In diesem Hornblendegesteine, welches aus Quarz, Glimmer, Feldspath und Hornblende in sehr wechselnder Mischung besteht, sind Serpentine eingelagert, und zwar wesentlich von der Quelle im Zlattengraben, nach A. v. Morlot „ein kleiner Flecken von anstehendem, ziemlich verwittertem Serpentin.“ In gleicher Richtung, etwa 2 km westlich von Zlatten, findet sich eine Sauerquelle, welche sehr reich an Kohlensäure zu sein scheint, doch ihres aufdringenden Geschmackes halber nicht zur allgemeinen Verwendung kam.

Das Wasser des Lindenbrunnen ist ganz klar, entwickelt allmälig Gasblasen, hält sich in verschlossenen Gefässen völlig klar. Die Temperatur der Quelle wurde bei 4° R. mit 3,5° R. gefunden. Das spec. Gew. ergab bei 13,3° C. 1,00370.

Die qualitative Analyse ergab an Metallen: Kalium, Natrium, Spuren von Lithium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen; an Säuren: freie Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Spuren von Phosphorsäure und Borsäure, Kieselsäure und Chlor. Das Wasser war frei von Ammoniak und salpetriger Säure, enthielt auch nur Spuren organischer Substanzen.

Die quantitative Bestimmung ergab in 10 000 Thln. 29,969 Thle. festen Rückstandes. Diese entsprechen nun auf 10 000 Thle. Wassers und auf doppeltkohlensaure Salze berechnet, in welcher Verbindung sie auch enthalten sind, folgenden einzelnen Bestandtheilen:

Kaliumsulfat	1,8959
Natriumsulfat	0,0797
Natriumchlorid	6,6770
Natriumnitrat	0,0817
Natriumhydrocarbonat	16,9940
Calciumhydrocarbonat	5,9961
Magnesiumhydrocarbonat	6,1208
Ferrohydrocarbonat	0,0395
Thonerde mit Phosphorsäure	0,0249
Kieselsäure	0,3580
Summe der gelösten Bestandtheile	38,2676
Freie Kohlensäure	9,6830
Summe aller wägbaren Bestandtheile	47,9506

1 Volum Wasser enthält daher 0,4866 Vol. freie Kohlensäure.

Zur Controle der Einzelnbestimmungen und des Abdampfungsrückstandes wurde das Mineralwasser mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und stark geglüht. Der Rückstand wog für 1 l 3,8920 g, während die Umrechnung der gefundenen Salze auf Sulfate 3,9029 g erforderte, woraus man auf die exacte Ausführung der Analyse schliessen kann.

Aus diesen Untersuchungsresultaten geht nun hervor, dass das Wasser des Lindenbrunnen zu den alkalischen Säuerlingen zählt, durch seinen merklichen Gehalt an Kochsalz den Uebergang zu den alkalisch-muriatischen Säuerlingen bildet. Der Lindenbrunnen hat hinsichtlich seines Gehaltes an doppeltkohlensaurem Natron und des Kochsalzgehaltes eine gewisse Aehnlichkeit mit den Emserquellen, bezüglich eines Gehaltes an doppeltkohlensaurem Kalk und Magnesia schliesst er sich an die Wässer von Roisdorf, Giesshübl und Neuenahr an, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Emser Krähnchen	Lindenbrunnen	Giesshübl	Neuenahr
Doppeltkohlensaures Natron	1,9790	1,6994	1,1928	1,050
Doppeltkohlensaure Magnesia	0,2069	0,6120	0,2133	0,437
Doppeltkohlensaurer Kalk	0,2475	0,5996	0,3404	0,302
Doppeltkohlensaures Eisen	0,0019	0,0039	0,0609	0,019
Natriumchlorid	0,9831	0,6677	1,0226	0,112
Freie Kohlensäure in ccm	983	486	498	498

Zieht man ferner in Betracht, dass die ähnlichen Quellen von Ems, Roisdorf, Giesshübl und Neuenahr einer europäischen Berühmtheit sich erfreuen, so kann dem Lindenbrunnen eine hoffnungsvolle Zukunft nicht abgesprochen werden. (Mitth. d. naturwiss. Ver. f. Steiermark; vom Vf. eingesandt, Anfang Juni.)

7. Analytische Chemie.

A. Wagner, Bemerkungen zur *Wasseranalyse:* Bestimmung des festen Rückstandes, Bestimmung der organischen Substanz und Zusammenstellung der Resultate einer Wasseranalyse. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 323—28. Ende Juni.)

F. Kessler, Anwendung des *Kaliumpermanganates in der Maassanalyse.* Unter Bezugnahme auf die Arbeit von ZIMMERMANN (S. 387) erinnert Vf. daran, dass er in POGG. Ann. **119.** (C.-Bl. 1863. 519) unter dem Titel: „Ueber einige Fälle der inducirten Sauerstoffübertragung" diese Frage in ziemlich derselben Vollständigkeit wie jetzt ZIMMERMANN, erledigt hat. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1258—59. 13. Juni. [27. Mai.] Bochum.)

A. Terreil, Ueber die *Löslichkeit des Tricalciumphosphates* in neutralen Ammoniak- und Alkalisalzen. Im Jahre 1862 hat der Vf. eine Abhandlung veröffentlicht, in der er zeigt, welche Mineralsubstanzen den Vegetabilien durch Maceration, Infusion und Decoction entzogen werden. Es stellte sich dabei heraus, dass das Wasser, selbst kaltes, immer Kalkphosphate und Magnesiaphosphate den Pflanzen entzog, obgleich die Lösungen vollständig neutral waren. Er hat sich seitdem mit dem Gegenstand weiter beschäftigt, um festzustellen, welche Substanzen diese Löslichkeit bewirken. Seine Aufmerksamkeit wurde zunächst auf die Ammoniaksalze gelenkt, und zwar durch folgenden Umstand. Als er das Lösungsvermögen des citronensauren Ammoniaks für Calciumphosphat bestimmen wollte, löste er das letztere in Chlorwasserstoffsäure, setzte ein bekanntes Gewicht Citronensäure hinzu, übersättigte durch einen geringen Ueberschuss von Ammoniak und bestimmte nach dem Abfiltriren des niedergeschlagenen Calciumphosphates die Menge

r Citronensäure in der Lösung. Als er in dieser Weise mit zwei gleichen Gewichten itronensäure experimentirte, erhielt er zwei durchaus verschiedene Zahlen, z. B. das eine Ial 24,7% von dem Gewichte der Säure, und das andere Mal 13,4%; da er aber die zur ösung des Phosphates angewendete Chlorwasserstoffsäure nicht gemessen hatte, so glaubte diese Differenzen auf die Löslichkeit der Kalkphosphate in Ammoniaksalzen im All- meinen zurückführen zu sollen. Von dieser Idee ausgehend begann er eine Reihe von ersuchen über das Lösungsvermögen der verschiedenen Ammonsalze für Calciumphosphat, obei er folgendermassen verfuhr. Er stellte zunächst sehr reines Calciumphosphat in allertartigem Zustande her, löste eine gewisse Menge davon in einer bekannten Menge äure, sättigte mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, filtrirte das niedergeschlagene hosphat ab, wusch dasselbe aus und bestimmte in dem Filtrate die gelöste Phosphorsäure s Ammonium-Magnesiumphosphat. Der Kalk wurde in der gewöhnlichen Weise bestimmt, achdem zuvor die Ammoniaksalze durch Erhitzen verjagt waren. Indem er so ver- hiedene Mengen Säure anwendete, ergab sich nahezu derselbe Löslichkeitscoëfficient des alciumphosphates für 100 Theile der angewendeten Säure, woraus folgt, dass, je mehr mmoniaksalz vorhanden ist, desto mehr Calciumphosphat auch in Lösung bleibt. Dies t ein für die analytische Chemie wohl zu beachtendes Factum und erklärt die Differenzen, elche, wie weiter oben bemerkt, bei der Anwendung von Citronensäure gefunden wurden. olgendes sind die Coëfficienten, die für die wichtigsten Säuren, nachdem sie in Ammo- iaksalz umgewandelt waren, gefunden wurden.

Säuren	Angewendete Säuremenge	Löslichkeitscoëfficient für 100 Gew.-Thle. Säure
hlorwasserstoffsäure	3,1005 g	0,650
„	6,8900	0,660
alpetersäure	8,5800	0,309
chwefelsäure	7,5400	1,050
ssigsäure	22,9680	0,255
rystallisirte Weinsäure . . .	1,0020	4,59
„	5,0770	4,53
rystallisirte Citronensäure . .	1,1040	6,95
„ . . .	3,742	7,08
epfelsäure	1,5645	1,07
„	3,5462	1,18

Das Calciumphosphat wird auch durch Kali- und Natronsalze in Lösung erhalten, llein das Lösungsvermögen derselben ist bedeutend geringer als das der Ammoniaksalze, ovon man sich durch den folgenden Versuch, der mit Citronensäure ausgeführt wurde, berzeugen kann:

Krystalllisirte Citronensäure . . . . 8,328 g, Coëfficient 2,02
„ „ . . . . 9,627 g, „ . . . . 1,78.

Die Citronensäure scheint mit Kali und Natron verbunden den grössten Lösungs- efficienten zu besitzen. Der Versuch war so ausgeführt worden, dass man zunächst s Phosphat in Citronensäure löste, mit reinem Kali bis zur alkalischen Reaction über- ttigte, den Niederschlag abfiltrirte, im Filtrate das überschüssige Kali genau mit Essig- ure sättigte und dann die Phosphorsäure in der gewöhnlichen Weise bestimmte. (Bull. ar. **35**. 548—51. 20. Mai. Par. Soc. Chim.)

A. Terreil, *Volumetrische Flüssigkeit zur Bestimmung der höheren Oxyde, welche ls Oxydationsmittel wirken.* Diese Flüssigkeit besteht aus 100 g schwefelsaurem Eisen- xydul und 200 g concentrirter Schwefelsäure. Vf. benutzt sie seit einigen Jahren bereits um Titriren der Manganoxyde. Er versuchte, sie darauf auch zur Bestimmung anderer öherer Oxyde anzuwenden, z. B. des Bariumsuperoxydes, des Wasserstoffsuperoxydes, es Bleisuperoxydes, der Mennige, der Hypochlorite, der Sesquioxyde von Cobalt und ickel, und erhielt sehr gute Resultate. Man löst das Eisensulfat in ungefähr ½ l Vasser, setzt die Schwefelsäure hinzu, verdünnt nach der Abkühlung auf 1 l und be- timmt den Titer mittels Kaliumpermanganat. Die volumetrischen Bestimmungen lassen ich mit dieser Flüssigkeit sehr rasch ausführen; 4—5 Minuten genügen zu einer Analyse nter der Bedingung, dass die Körper sehr fein vertheilt sind, namentlich die natürlichen langanverbindungen, welche in Form des allerfeinsten Pulvers angewendet werden müssen. Ian wägt 2—3 dg der Substanz ab und bringt sie in eine Schale, welche 30, 40 oder 0 ccm *der Eisenlösung enthält,* je nach dem Reichthume der Substanz an Sauerstoff,

rührt mit einem Glasstabe um und erwärmt gelinde, was indess bei genügend feiner Vertheilung der Substanz, oder wenn diese in frisch gefälltem Zustande angewendet wird, kaum nöthig ist. Hierauf filtrirt man mit Wasser und titrirt das nicht oxydirte Eisenoxydul. Die Differenz ergiebt diejenige Eisenmenge, welche unter dem Einflusse der Sauerstoff abgebenden Substanz oxydirt ist und woraus sich dann letztere ohne weiteres berechnet.

1 Thl. Eisenoxyd	entspricht	0,5994	Mangansuperoxyd
„	„	1,5114	Bariumsuperoxyd
„	„	0,3035	Wasserstoffsuperoxyd
„	„	2,1350	Bleisuperoxyd
„	„	1,0535	Cobalt- oder Nickeloxyd
„	„	0,3165	Chlor in Hypochloriten.

Wenn die analysirte Substanz Blei oder Baryt enthält, welche mit der Schwefelsäure unlösliche Salze bilden, so ist es nöthig, der titrirten Flüssigkeit einige Cubikcentimeter Salzsäure hinzuzufügen. Eine Trennung des abgeschiedenen Niederschlages ist nicht nöthig, derselbe verhindert die scharfe Erkennung des Endpunktes der Reaction durchaus nicht.

Da die Eisenlösung Sauerstoff absorbirt, so muss ihr Titer von Zeit zu Zeit wieder bestimmt werden. (Bull. Par. **35.** 550—52. 20. Mai. Paris, Soc. Chim.)

E. Erlenmeyer, Ueber das *Verhalten einiger Phosphate gegen Ammoniumcitrat.* Um dieses Verhalten zu bestimmen, wurden die Phosphate sowohl in lufttrocknem Zustande, als auch bei 50° getrocknet und endlich geglüht 1. mit einer Lösung von krystallisirtem Diammoniumcitrat von 1,09 spec. Gew.; 2. mit einer Lösung von Triammoniumcitrat; 3. mit einer gleichen Lösung, welche nach Petermann mit Ammoniak versetzt war; 4. mit einer $^1/_4$ procent. Citronensäurelösung, nach dem Vorschlage von Tollens behandelt. In einer Tabelle stellt Vf. die erhaltenen Resultate in Bezug auf die Löslichkeit in den genannten Flüssigkeiten zusammen. Es wurden der Untersuchung unterzogen: Triferriphosphat, Trimagnesiumphosphat, Trimanganphosphat, Eisenoxydoxydulphosphat und Tricalciumphosphat. In Betreff der Behandlung phosphorsäurehaltiger Düngemittel mit Citronensäurepräparaten zum Zweck der Bestimmung ihres Gehaltes an bodenlöslicher Phosphorsäure, glaubt Vf. aus seinen bisherigen Versuchen schliessen zu dürfen, dass diese Behandlung von 1 auf 5 Stunden erhöht werden sollte, dagegen erachtet er die Erhöhung der Temperatur über 40° nicht für zweckmässig. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1253—55. 13. Juni. [26. Mai.] München.)

R. Hercher und **Paul Wagner,** Zur Frage der *Anwendbarkeit des Ammoncitrates* bei der Untersuchung von *Düngephosphaten.* (Landw. Ver.-St. **27.** 1—14.)

O. Kaspar, Ueber die *Prüfung des käuflichen Jodkaliums.* Die Methode, deren sich der Vf. mit bestem Erfolge bedient, um den Procentgehalt an reinem Jodkalium in käuflichen Präparaten zu bestimmen, ist sehr einfach und hat noch den Vortheil, dass fremde Salze, wie K_2CO_3, KBr und KCl nicht störend wirken, indem eben nichts anderes als das reine Salz bestimmt wird. Sie beruht auf folgender Reaction:

$$\underbrace{HgCl_2}_{271} + \underbrace{4KJ}_{664,3} = 2KCl + \underbrace{(HgJ_2 + 2KJ)}_{\text{lösl. Doppelsalz}}$$

4 Moleküle Jodkalium werden demnach genau durch 1 Molekül Sublimat in der Weise zersetzt, dass neben Chlorkalium ein lösliches Doppelsalz entsteht, analog wie bei der Bestimmung der Blausäure nach der Liebig'schen Methode. Fügt man aber einen Ueberschuss von Sublimat hinzu, so wird das Doppelsalz wieder zersetzt, und Quecksilberjodid scheidet sich aus:

$$HgCl_2 + (HgJ_2 + 2KJ) = 2KCl + 2HgJ_2.$$

Sobald diese Ausscheidung beginnt, ist die Reaction beendigt. Um die titrirte Quecksilberlösung darzustellen, löst man 2,71 g Sublimat in der nöthigen Menge Wasser und verdünnt bis auf 100 ccm. 1 ccm dieser Lösung zeigt nach obiger Gleichung 0,06643 Jodkalium an. Um nur die Titrirung vorzunehmen, macht man sich eine Lösung, welche in 50 ccm 10 g Jodkalium enthält, und verwendet von derselben je 5 ccm per Titration. Man bringt dieselben in ein Becherglas, unter welches man behufs besserer Beobachtung ein Stück weisses Papier legt, lässt nach und nach aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette von der obigen titrirten Lösung zufliessen, bis eine bleibende röthlichgelbe Färbung entsteht. Es ist dabei zu beachten, dass die Flüssigkeit gegen das Ende eine röthlich-gelbe Färbung annimmt, und kann man dies als Zeichen der bald eintretenden Endreaction ansehen. Die Sublimatlösung stellt man sich zweckmässig für den jedesmaligen Gebrauch

frisch dar. Vf. hat nach dieser Methode viele Sorten Jodkalium aus verschiedenen Bezugsquellen untersucht und gefunden, dass in der Reinheit dieses viel gebrauchten Medicamentes ein grosser Unterschied besteht, insofern der Procentgehalt an reinem Jodkalium von 88,0197 bis 99,6400 wechselt; auf Grund der mit selbst bereitetem Jodkalium angestellten vergleichenden Prüfungen glaubt er nicht zu weit zu gehen, wenn er einen Minimalgehalt von 96 bis 97 p. c. verlangt. (Schweiz. Wochenschr.; Pharm. Centralh. **22**. 292—93. 7. Juli.)

E. Drechsel, Eine *Modification der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren.* Nach Pettenkofer lassen sich bekanntlich die Gallensäuren leicht erkennen, wenn man die Lösung derselben in conc. Schwefelsäure mit einer kleinen Menge Rohrzucker versetzt und erwärmt; es tritt alsdann bei Gegenwart der genannten Säuren eine intensiv rothe Färbung ein. Hat man nur kleine Mengen Substanz zur Verfügung, so bietet die Anstellung dieser Reaction insofern gewisse Schwierigkeiten dar, als es nicht leicht ist, einen Ueberschuss von Zucker zu vermeiden; ein solcher wirkt aber sehr störend, da die braune Farbe, welche eine schwefelsaure Zuckerlösung beim Erwärmen annimmt, unter Umständen eine schwache Rothung vollständig verdecken kann. Viel zweckmässiger ist es deshalb, anstatt der conc. Schwefelsäure conc. syrupdicke Phosphorsäure zu der möglichst concentrirten Lösung der gallensauren Alkalien zu setzen, und zwar so viel, dass die Flüssigkeit schwach syrupartig ist, etwas Rohrzucker hinzuzufügen und das Ganze in einem Probirröhrchen in einem Kölbchen mit siedendem Wasser zu erhitzen. Sind auch nur Spuren von Gallensäure zugegen, so tritt schon nach kurzem Erhitzen eine prachtvoll rothe bis purpurviolette Färbung ein, selbst wenn der Zucker in ziemlich grossem Ueberschusse vorhanden ist; durch Phosphorsäure wird nämlich der Zucker viel weniger leicht angegriffen, als durch Schwefelsäure. (Journ. prakt. Chem. **24**. 45—46. Mitte Juni, Leipzig.)

F. Salomon, Ueber *Erkennung des Phenols.* Vf. giebt ausser einer Beschreibung der Darstellung und der Eigenschaften des Phenols eine Zusammenstellung der zur Erkennung desselben gebräuchlichen Methoden. (Rep. anal. Chem. **1**. 204—5. 1. Juli.)

R. Ulbricht, Beiträge zur *Most- und Weinanalyse.* V. *Bestimmung des Zuckers.* (Landw. Vers.-Stat. **27**. 77.)

Ein chemischer Unterschied zwischen lebendigem und todtem Protoplasma,

von

Oscar Loew und Thomas Bokorny.

(Schluss aus vor. Nr.)

Als passendste Objecte für unsere Versuche erschienen uns Zellen, welche ohne weitere Präparation unter dem Mikroskop studirt werden könnten, welche ferner eine dünne, leicht permeable Membran und ein, wenigstens theilweise farbloses, möglichst wasserreiches Protoplasma, geeignet, sehr verdünnte Reagentien leicht eindringen zu lassen, besässen. Gewisse Fadenalgen unserer Süsswässer, besonders Spirogyra und Zygnema, schienen diesen Anforderdungen am besten zu entsprechen.

Bevor wir die Einwirkung unseres Reagens studirten, schien es jedoch absolut nothwendig, eine chemische Untersuchung der Algen anzustellen. Durch gelindes Pressen zwischen Fliesspapier vom anhängenden Wasser befreite Zygnemenfäden ergaben der Hauptsache nach folgende Zusammensetzung:

Eiweissstoff	2,806
Fett (mit geringen Mengen Lecithin und Chlorophyll)	0,610
Glykose*	0,111
Stärkemehl, Cellulose, Pflanzenschleim und Spur Gerbstoff (aus dem Verlust berechnet)	6,077
Aschenbestandtheile	0,009
Wasser	90,387
	100,000.

In dem mit alkoholhaltigem Aether aus den abgetrockneten Algenfäden extrahirten, mit lauwarmem Wasser gewaschenen Fett liess sich das Lecithin schon durch den deutlichen Häringsgeruch beim Erwärmen mit Kalilauge, sowie durch die erhebliche Phosphorsäurereaction nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron leicht nachweisen. Der wässerige Auszug der Algen giebt mit Alkohol einen Niederschlag von Pflanzenschleim; ferner mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung, welche auf die Anwesenheit von Gerbstoff hinweist, der in diesen Algen bis jetzt nicht vermuthet wurde. Auch auf mikrochemischem Wege liess sich dieser Körper sehr hübsch demonstriren mittels eines sehr verdünnten, nicht zu sauren Eisenchlorids.

Unter den in vorstehender Analyse aufgezählten Bestandtheilen der Algen sind bereits zwei Körper erwähnt, welche alkalische Silberlösung reduciren, nämlich Gerbsäure und Glykose. Im weiteren Verlauf unserer Experimente wurden wir aber darauf geführt, dass noch eine andere Substanz (viel in Zygnemen, nur Spuren in den Spirogyren) vorhanden war, welche wir schon wegen ihrer höchst wahrscheinlichen Beziehung zur Gerbsäure speciell erwähnen müssen. Sie charakterisirt sich durch die intensive Bräunung, welche sie, ähnlich wie Hydrochinon und Resorcin, schon durch ausserordentlich verdünntes Ammoniak (1 : 10 000) erfährt.

Erwähnenswerth dürfte vielleicht die Beobachtung sein, dass da und dort die Gerbstoffreaction vorwiegend an den Enden der Zellen auftrat, besonders bei den Spirogyrenzellen mit Zellstofffalten. Es möchte somit scheinen, als ob das Auftreten von Gerbstoff mit der Bildung von Zellwand in einer gewissen Beziehung stände, und dass derselbe durch ein Eingreifen Wasser abspaltender Einflüsse, bei dem auf Cellulosebildung abzielenden Condensationsvorgang, und nicht, wie Schleiden annimmt, bei der Degeneration der Zellwand entstehe.

Bei der Zusammensetzung des Reagens hielten wir es für angemessen, die Wirkung des destillirten Wassers und sehr verdünnter Alkalien auf die Algen zu beobachten. Einige lebende Fäden wurden mit destillirtem Wasser abgewaschen, in einem Liter destillirten Wassers vertheilt und 36 Stunden stehen gelassen. Sie erwiesen sich jetzt sehr verändert, indem das Protoplasma allenthalben von der Wand losgelöst und geschrumpft war, und erholten sich auch bei der sorgfältigsten Behandlung nicht mehr. Offenbar trat hier der Tod durch Entziehung der dem lebenden Protoplasma absolut nothwendigen Nährsalze ein, obwohl sie gewöhnlich mit grosser Kraft festgehalten werden. Sehr verdünntes Kali und Natron zeigten sich im Grade ihrer Wirkung ziemlich identisch. Bei einer Verdünnung von 1 : 10 000 bemerkt man eine leichte (bei Anwendung ebenso verdünnten Ammoniaks eine intensive) Bräunung, sonst keine bemerkenswerthe Veränderung. Die Verdünnung von 1 : 100 000 machte eine ähnliche Wirkung, wie das destillirte Wasser.

Nachdem wir nun gefunden hatten, dass kein löslicher Körper in den Algen existirte, der auf das Reagens bei dessen ausserordentlicher Verdünnung noch

* *Bei der Spirogyra* ist die Glykosemenge weitaus geringer.

deutlich hätte wirken können, so legten wir einige Algenfäden in 1 l Reagens.* Schon nach kurzer Zeit bemerkte man ein Dunklerwerden der Fäden einerseits, und eine leichte Bräunung der überstehenden Flüssigkeit andererseits. Nach 12 Stunden boten die Fäden unter dem Mikroscop einen überraschenden Anblick dar: Das Protoplasma vieler Zellen war von ausgeschiedenem Silber tiefschwarz**, die einen zeigten zahlreiche kleine schwarze Punkte, die anderen grössere isolirte Klumpen von Silber, nur wenige Zellen zeigten keine Reaction. Von besonderem Interesse war es, die Vertheilung der Silberreduction in den verschiedenen Portionen des Protoplasmas zu verfolgen; letzteres reagirte nämlich an den Stellen, welche als die Hauptherde seiner Thätigkeit angesehen werden müssen, am kräftigsten, wie die massenhafte Silberausscheidung an den Querwänden der Fäden, d. h. an den Enden der cylindrischen Plasmaschläuche und in den Chlorophyllkörpern zeigte. Die Algenfäden erschienen fast durchweg wie durch schwarze Querstriche abgetheilt und mit tiefschwarzen Spiralen bei den Spirogyren umwunden; besonders an Stellen, wo letztere zur Bildung von Zellstofffalten vorgeschritten waren, war die Reaction ausnehmend stark. So wird also die verschiedene Lebensintensität der Protoplasmaportionen in ähnlicher Weise zur Anschauung gebracht, wie die Lichtstrahlen von verschiedener Intensität auf der sensitiven Platte der Camera obscura.

Werden die Algen Einflüssen ausgesetzt, welche das Protoplasma tödten, so zeigen sie, wie zu erwarten, keine Spur mehr der Reaction.

Ein 5 Minuten langes Erwärmen auf 50° reicht hin, um das Protoplasma vollständig unfähig zu machen, mit dem Reagens Silber abzuscheiden, während ein ebenso langes Erwärmen auf 35° nachher noch eine ziemlich kräftige Reaction auftreten lässt.

Auch Max Schultze (Das Protoplasma der Rhizopoden und Pflanzenzellen) und W. Kühne (Untersuchungen über das Protoplasma und die Contractilität) fanden, dass zwischen 45 und 48° das Protoplasma der von ihnen untersuchten niederen Organismen und Zellen, wie Myxomyceten, Rhizopoden, Infusorien das strömende Protoplasma der Vallisnerialblätter und der Filamenthaare von Tradescantia ihr Leben einbüssen. Hiermit stimmt also auch das Verhalten des Protoplasmas unserer Algen überein. Doch ist diese Temperaturgrenze durchaus nicht als ein allgemeines Naturgesetz zu betrachten: Einzelne Algenspecies können, wie Max Schultze erwähnt, noch bei 53° existiren, wie die Algen in den heissen Wässern von Carlsbad beweisen. Auch Ehrenberg erwähnt, dass in den heissen Quellen von Ischia „Filze von grünen und braunen organischen Massen, welche aus lebenden Eunotien und grünen Oscillarien bestehen“, vorkommen. Das Thermometer, in diese heissen Filze eingesenkt, zeigte 81—85° C. (Ja, auch Infusorien und Räderthierchen fand Ehrenberg in diesen heissen Wässern vor).

Das gegen höhere Temperatur widerstandsfähigste Protoplasma besitzen aber entschieden gewisse Spaltpilze; nach Naegeli kann z. B. der Bacillus subtilis 11 Stunden in Wasser gekocht werden, ohne dass seine Lebensfähigkeit geschwächt würde. Wodurch dieses Protoplasma befähigt wird, solch hoher Temperatur zu trotzen, bleibt jetzt noch ein Räthsel; ebenso, was eigentlich die chemische Energie des Spaltpilz-Protoplasma so ungemein steigert, dass die schwierigsten chemischen

---

* Während der Einwirkung des Reagens wurden die Flaschen stets im Dunkeln aufbewahrt.

** Diese Massenreaction lässt keinen Zweifel übrig, dass der Hauptbestandtheil des Zellinhaltes das Protoplasma reagirt habe. Häufig geht dem tiefen Schwarz im Anfang der Reaction eine gelbrothe bis violette Färbung voraus, was auf der bekannten Durchlässigkeit äusserst dünner Silberschichten für solches Licht beruht. Hier und da bleibt die Reaction bei dieser Stufe stehen, weil die *betreffenden Zellen vor* Vollendung der Reaction abstarben.

Zersetzungen spielend vollbracht werden, wie aus den Gährungs- und Fäulnissvorgängen hinlänglich bekannt ist. Dass wegen dieses verschiedenen Verhaltens dem Spaltpilz-Protoplasma eine wesentlich andere Constitution zugeschrieben werden müsse, halten wir nicht für wahrscheinlich.

Nächst der Wirkung höherer Temperaturen suchten wir die des Aetherdunstes zu verfolgen, und fanden, dass zwischen Fliesspapier abgetrocknete Fäden, diesem eine Stunde exponirt, jede Reactionsfähigkeit verloren hatten; ein weiterer Beweis, dass es kein ausziehbarer löslicher Stoff sein konnte, der im lebenden Faden die Reaction gab. Nach Kühne wirkt schon ein 5 Minuten langer Aufenthalt im Aetherdunste tödtlich auf die Myxomyceten, während ein keimender Same nach Claude Bernard 6 Tage darin verweilen kann, ohne seine Keimkraft zu verlieren. Wie verschieden ist also auch hier die Widerstandsfähigkeit!

Einen tödtlichen Effect auf das Algen-Protoplasma hatte auch ein einstündiger Aufenthalt in einer einprocentigen Lösung von Kupfervitriol, von Schwefelsäure und von Aetznatron. Dass manches Protoplasma indess auch in ziemlich alkalischen Flüssigkeiten zu existiren vermag, erhellt aus dem Vorkommen von Pilzen und Infusorien, Fliegenlarven und Copepoden in Seeen mit fast 2,5 p. c. kohlensaurem Natron im östlichen Californien (O. Loew, Petermann's geogr. Mittheil. 1877. 136).

Da nach Schultze und Kühne manche Pflanzengifte, z. B. Veratrin, auffallend starke Wirkung auf selbst die einfachsten thierischen Organismen haben, während nach Kühne merkwürdiger Weise pflanzliches Protoplasma (in den Tradescantiahaaren) nach 17 stündigem Aufenthalte in wässeriger Veratrinlösung ganz intact bleibt, so machten wir auch in dieser Richtung einige Versuche. In der ausserordentlich verdünnten Lösung des Veratrins, welche man beim Kochen mit Wasser* erhält, wurden nach dem Erkalten derselben die Algenfäden 12 Stunden liegen gelassen, und nachher das Protoplasma noch kräftig reagirend befunden. Ein gleiches Resultat ergab sich nach der Anwendung einer Lösung von 0,2 p. c. essigsauren Chinins. In beiden Fällen zeigte allerdings das geschwärzte Protoplasma eine merkwürdige Unordnung.

Da unser Reagens mit 100 000 Theilen Wasser auf ein Theil salpetersauren Silbers noch so kräftige Wirkung hervorbrachte, vermehrten wir die Wassermenge auf eine Million Theile, und fanden, dass hier nach 24 Stunden die Silberabscheidung in den Zellen eine sehr beträchtliche war, wenn sie auch gegen das vorige Resultat zurückstand; ja schon nach 4 Stunden bemerkte man bei einigen Fäden eintretende Schwärzung. Die Spirogyren reagirten, wahrscheinlich wegen ihrer dünneren Membran, bedeutend rascher, als die Zygnemen. Nach 18 Stunden stand die Zahl der geschwärzten Zellen gegen die der ungeschwärzten noch zurück; einige Fäden aber waren der ganzen Länge nach mit schwarzen Punkten abgeschiedenen Silbers erfüllt.

Wurde die Wassermenge auf 2 Millionen Theile vermehrt, so trat auch dann noch hier und da an den Querwänden und an anderen Stellen Silberabscheidung auf.

Da Aldehydgruppen auch aus Gold- und Platinlösungen die Metalle abscheiden, so wurden mit Natron alkalisch gemachte Lösungen der Chloride stark verdünnt und so als Reagens angewendet. In beiden Fällen war in der That Metallabscheidung bemerklich, bei Platin sehr schwach, bei Gold dagegen ziemlich hübsch. Alkalische Kupfer- und Bleilösungen ergaben dagegen, wie zu erwarten stand, keine Spur von Abscheidung.

---

* *Zur Lösung* diente hier gewöhnliches Brunnenwasser, damit die schädliche Wirkung des *destillirten* Wassers vermieden würde.

Nachdem unsere Versuche mit Zygnemen und Spirogyren befriedigend ausge-
illen waren, zogen wir noch andere Objecte in den Kreis unserer Betrachtungen.

Eine Cladophora, welche im Treibhause auf den Blättern von Vallisneria ge-
achsen war, in allen Zellen von Chlorophyll strotzte, und deshalb von vornherein
ermuthen liess, dass eine eintretende Schwärzung nicht gut sichtbar sein würde,
eigte gleichwohl nach Einwirkung des Reagens auf's deutlichste abgeschiedene
ilberkörnchen ziemlich gleichmässig durch die ganzen Zellen vertheilt.

Schimmelfäden lieferten bald ein günstiges, bald ein ungünstiges Resultat; es
isst sich bei diesen schwer beurtheilen, ob sie noch am Leben sind oder nicht.
chimmelsporen, Sprosshefe und Spaltpilze ergaben ein ungünstiges Resultat, was
ielleicht der dichten Beschaffenheit der Wandungen zuzuschreiben ist.

Bei Diatomeen bemerkten wir nur hier und da Silberpünktchen abgeschieden;
er Kieselsäurepanzer und der denselben umgebende Celluloseschleim mögen hier
benfalls dem Eindringen Hindernisse bereitet haben.

Haare von Pflanzen bieten für unsere Versuche ein fast ebenso günstiges Ob-
ect wie die Algenfäden. Von den untersuchten Pflanzenhaaren sind hier zunächst
ie am Blattstiele von Alsophila australis R. Br. zu erwähnen, welche im frischen
ustande theils vollständig ungefärbt, theils (namentlich an den untersten Stellen
es Blattstieles) bräunlichroth erscheinen. Das Blatt mit dem abgeschnittenen
nde 12 Stunden in das Reagens gestellt, zeigte an den eingetauchten Haaren
ine schon mit blossem Auge sichtbare Schwärzung. Während die Zellen an der
asis und Spitze der dünnwandigen bandartigen Haare in der Regel geringe Re-
ction zeigten, war in den mittleren Zellen massenhafte Silberabscheidung zu be-
erken; die einen Zellen waren ziemlich gleichmässig tiefschwarz, andere hatten
ine auffallende Anordnung des abgeschiedenen Silbers: Aehnlich, wie ein Magnet
isenfeile in grösster Menge an den Polen anzieht, so war auch hier die Silberab-
cheidung in grösster Menge an den Enden der Zellen, während sich gegen die
litte zu eine ganz allmälige Abnahme erkennen liess. Aehnliche Versuche, wie
it den Haaren von Alsophila australis wurden auch an den Haaren des Blüthen-
elches von Primula, ferner an den Brennhaaren von Urtica ausgeführt, und gaben
inen ebenso befriedigenden Erfolg.

Um auch Beispiele für das Verhalten des Protoplasmas hoch entwickelter
'flanzengewebe gegen unser Reagens zu haben, wurden einige Versuche mit Wur-
eln und Stengeln von Phanerogamen angestellt. Wir senkten Keimlinge von He-
anthus annuus L., welche bereits eine lange Hauptwurzel und mehrere Seiten-
urzeln getrieben hatten, fast bis zu den Cotyledonen in die Silberlösung, und be-
erkten nach 12 Stunden eine deutliche Schwärzung der Wurzel bis zum hypo-
otylen Stengelgliede. Unter dem Mikroskop liess sich ohne Schwierigkeit das in
en Zellen abgeschiedene Silber erkennen *. Ungekeimte Samen derselben Pflanze
urden halbirt und ergaben bei der gleichen Behandlung ebenfalls eine deutliche
ilberabscheidung in den der Schnittfläche zunächst liegenden Zellen. Hieraus
lgt also, dass das Protoplasma im ruhenden Zustande Aldehydgruppen ebenso
esitzt, wie das wachsende, formbildende.

Als Beispiele von dikotylen Stengeln dienten uns junge, eben Blüthen zur Ent-
ickelung bringende Zweige von Salix Caprea L. und Cornus mascula L., ferner
weige von Syringa vulgaris mit eben austreibenden Blattknospen. Wir stellten
ie abgeschnittenen Zweige bis etwa zur halben Höhe in 1 l Lösung und beobach-
ten nach 12 Stunden eine deutliche Schwärzung an der Schnittfläche. Unter dem

* Auch bei einer Verdünnung des Silbernitrates auf $^1/_2$ Million Theile Wasser ergab sich
er nach 2 Tagen *eine sehr deutliche* Reaction.

Mikrosk ...h die Schwärzung wiederum als Silberabscheidung zu erkennen, und die... n fast allen protoplasmaführenden Zellen sämmtlicher, den Zweig zusamm... etzenden Gewebe eingetreten. Bei einem Controlversuche, bei dem einige Zweige von Cornus mascula mit der Schnittfläche 2 Stunden dem Aetherdunste ausgesetzt waren, blieb die Reaction völlig aus.

Ein Zweig von Serjania grammatophora Radlk. verhielt sich negativ gegen unser Reagens, wahrscheinlich deshalb, weil der an der Schnittfläche hervortretende Milchsaft den Contact der Lösung mit dem Protoplasma verhindert hatte.

Von Blättern dienten uns die der Vallisneria spiralis als Object und gaben ein befriedigendes Resultat, indem das Parenchymgewebe des Blattfleisches eine mässige Silberabscheidung aufwies.

Was thierisches Protoplasma anbetrifft, so schien uns das der höheren, warmblütigen Thiere von vornherein ein ungeeignetes Object zu sein, da das Protoplasma derselben zu rasch für unser Reagens absterben würde *. Wir beschränkten uns vorläufig auf Infusorien, und diese gaben in der That, allerdings nur in einigen wenigen Exemplaren, eine unzweifelhafte Silberreduction.

Aus dem Vorstehenden geht somit hervor, dass das lebende Protoplasma in eminentem Grade die Fähigkeit besitzt, die edlen Metalle aus Lösungen zu reduciren, und dass diese Fähigkeit mit dem Eintritte des Todes verloren geht. Man darf wohl daraus den Schluss ziehen, dass die mysteriöse, mit dem Namen „Leben" bezeichnete Erscheinung wesentlich durch jene reducirenden Atomgruppen bedingt wird. Nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft erklären wir jene „Gruppen in Bewegung", jene Triebfedern der Lebensphänomene als Aldehydgruppen, würden uns jedoch einer etwa abweichenden besseren Erklärungsweise keineswegs verschliessen. (Sep.-Abdr. aus PFLÜG. Arch. **25.** 150—64; vom Vf. eingesandt.)

* Auch Salzgehalt und grosse Dichte bilden wesentliche Hindernisse.

Patente: Actiengesellschaft Farbwerke, vorm. MEISTER, LUCIUS und BRÜNING, Höchst a. M. *Verfahren zur Oxydation von Leukobasen und deren Sulfosäuren mit Hülfe von gechlorten Chinonen:* Grüne Farbstoffe und rothe Farbstoffe. (D. P. 11412 vom 11. Nov. 1879. Abänderung dazu: (D. P. 11811 vom 12. Nov. 1879.) — H. und E. ALBERT, Biebrich. *Gewinnung restirender schwer löslicher Phosphorsäure* aus den mittels Schwefelsäure aufgeschlossenen Kalkphosphaten durch Nassmahlung nach der Mischung. (D. P. 12501 vom 19. Mai 1880.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger (

№ 37. Chemisches Central-Blatt. 14. Sept. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel III. und IV.

Stativ zum Tragen der Absorptions-Apparate bei Verbrennungen, von JUL. SCHOBER. Der in Fig. 1 Taf. III abgebildete Apparat zeigt die Vorrichtung in $^1/_6$ natürlicher Grösse. Er bedarf keiner weiteren Erläuterung. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 235. April.)

Apparat zur Verzehrung schlagender Wetter, von GUIDO KÖRNER. (Fig. 2 Taf. III). Ein von dem Vf. zu diesem Zwecke construirter und patentirter Apparat (D. P. 6179. 7469 und 11212) beruht auf den katalytischen Eigenschaften der Platinmetalle. Er besteht im Wesentlichen aus einer Ligroinlampe, deren Brennerrohre Asbestkapseln tragen. Der Asbest ist mit Platin und Palladium überzogen. Diese Asbestkapseln werden bis zur Rothgluth erhitzt, der Apparat dann in die Grube gebracht und vor den schlagwetternöthigen Orten aufgehängt. Die Rothgluth wird durch das mittels der Dochte nachgesogene Ligroin dauernd unterhalten, ohne dass die Kapseln jemals die Weissgluth erreichen. Es ist also jede Gefahr einer Entzündung der Schlagwetter an den Glühkapseln ausgeschlossen, und selbst wenn die Gase plötzlich in einem Bläser oder aus dem „Alten Mann" in grossen Massen austreten, können sich dieselben an den Glühkapseln nicht entflammen. Der Apparat kann daher ohne Bedenken in jedes Quantum Schlagwetter, selbst in explosibles Gemisch, eingehängt werden. Die Schlagwetter werden durch dunkle Verbrennung auf der Oberfläche der Glühkapseln vernichtet, ohne dass letztere dadurch ihre Temperatur wesentlich erhöhen. Der Apparat functionirt stets ruhig ohne Detonation und verzehrt das bedeutende Quantum von 1 bis 1,5 cbm explosibler Schlagwetter pro Minute oder 1500 bis 2000 cbm pro 24 Stunden. Alle 24 Stunden ist das Bassin mit Ligroin zu füllen; in der Zwischenzeit erfordert der Apparat keinerlei Bedienung. (Freiberg.)

Absorptions- und Condensationshygrometer, von A. MATERN. (Fig. 3 Tafel III). *A* ist das Gefäss, welches die zu untersuchende Luft aufnimmt. Es ist mit einem Manometer und einem Thermometer versehen; der Boden *B* ist unten mit einem Kautschukstöpsel *C* verschlossen, in welchem sich der Glasstab *D* mit leichter Reibung auf und ab schieben lässt. Letzterer trägt oben ein Metallkreuz und unter demselben eine Kautschukplatte *E*, welche sich beim vollständigen Herabziehen des Stabes auf den Absatz *a* des Bodens luftdicht auflegt. An dieser Kautschukplatte ist ein Schlauch *F* von feiner Leinwand befestigt, welcher von Zeit zu Zeit einen Metallring *b* trägt, der den Schlauch beim Hochschieben des Stabes cylindrisch ausgedehnt erhält. Vor Beginn des Versuches füllt man die Höhlung des Bodens *B* mit Wasser, zieht *D* ganz herab, so dass *E* auf *a* aufliegt und setzt nun den Recipienten *A* auf den Boden *B* auf. Durch Bestreichen der breiten Berührungsflächen mit Talg und sanftes Aufdrücken lässt sich ein genügender Schluss herstellen. Nachdem der innere Raum so mit der zu untersuchenden Luft gefüllt ist, schiebt man den nassen Leinwandcylinder in diesen Raum hinein, dadurch wird die Luft ganz mit Wasserdampf gesättigt. Die hierbei entstehende Druckzunahme liest man am Manometer ab und berechnet daraus in bekannter Weise den Feuchtigkeitsgehalt der Luft. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 263—64. April.)

Sicherheitslampe, von J. D. SHAKESPEAR. (D. P.) Die Construction dieser Lampe (Fig. 4 Taf. III) *soll das Durchblasen, d. h.* die Verbindung der Flamme eines brennbaren Gases

innerhalb des Verbrennungsraumes durch den Gazeschornstein der Lampe mit den brennbaren Gasen, welche die Lampe von aussen umgeben, verhindern. Dem Aufmachen der Lampe folgt das Auslöschen des Lichtes; dasselbe kann jedoch langsam sehr verkleinert werden, ohne auszulöschen, so dass die Gegenwart von brennendem Gase innerhalb des Verbrennungsraumes entdeckt werden kann, da das brennende Gas bei heruntergedrehtem Lichte sichtbar wird. Um das Durchblasen zu verhindern, wendet man statt eines einfachen Schornsteines aus Drahtgaze zwei Schornsteine *A* und *B* an. Der äussere Schornstein ist bedeckt und passt an seinem äusseren Ende dicht an die äussere Fläche eines mit zwei Flanschen *a* versehenen Cylinders *c*, welcher einen Theil des Gestelles der Lampe bildet. Das untere Ende des inneren Schornsteines *B* ist mit einer Flansche *b* versehen, welche fest zwischen den Gestellrand *a* und den oberen Rand des durch Glas seitlich begrenzten Verbrennungsraumes *D* gepresst wird. Das Glas *D* wird durch die Platte *E* fest gegen die Flansche *b* gedrückt. Zwischen dem Glase *D* und der Platte *E* ist eine Scheibe *I* aus passendem, nachgiebigem, nicht verbrennlichem Materiale, z. B. Asbest, angebracht. Der Untertheil des Gestelles *F* mit Lampenbehälter *J*, und der obere Theil des Lampengestelles *G* werden durch die dünnen Stäbe *H* mit einander verbunden. Der Verbrennungsraum ist danach von dem Raume zwischen den beiden Drahtcylindern oder Schornsteinen vollständig isolirt. Die Platte *E* ist mit einem concentrisch zu derselben angeordneten Rande *e* versehen, in welchem der lose um die Dochtröhre *n* befindliche Auslöscher *K* passt. Die Auslöschvorrichtung *K* wird über die Dochtröhre geschoben, die Lampe angezündet und nebst Auslöscher von unten in den Hapttheil *F* des Lampengestelles eingeschraubt. Wird die Lampe nun losgeschraubt, um aufgemacht zu werden, so wird das Dochtrohr durch die Löschvorrichtung *K* gezogen, weil letztere durch den Cylinder *e* festgehalten wird. Demzufolge ist es unmöglich, die Lampe zu öffnen, ohne die Flamme zu löschen. (Pol. Journ. **240.** 50—51. Anfang April.)

Sicherheitslampe, von W. SCHRÖDER. (D. P.) (Fig. 5 und 6 Taf. III). An dem Untertheile *A* (Fig. 5) der Lampe sitzt ein conisch durchbohrter Lappen *c*, während ein entsprechend durchbohrter Lappen *n* mit einem um das untere Ende des Obertheiles drehbaren Ringe *R* in Verbindung steht. Nachdem Ober- und Untertheil mit einander verschraubt worden sind, werden die beiden Lappen durch einen Metallstift mit einander vernietet. Bei der zweiten Construction (Fig. 6) auf dem Untertheile der Lampe aufgeschliffen, so dass zwischen dem Unter- und Obertheile der Lampe keine Luft zur Flamme gelangen kann. Die feste Verbindung des Ringes *B* mit dem Untertheile erfolgt einestheils bei *H* mittels Bajonnetverschluss und anderentheils mittels Vernietung der beiden Lappen *G* und *D*; letzterer ist mit dem um *B* drehbaren Bügel *e* fest verbunden. (Pol. Journ. **240.** 51—52. Anf. April.)

Verdampfung ohne Schmelzung, von LOTHAR MEYER. Der Apparat, welcher dazu diente, nachzuweisen, dass Eis auch im luftleeren Raume nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzt werden kann, S. 305, ist folgendermassen construirt (Fig. 7 und 7a Taf. III). Er besteht aus dem etwa 20 cm langen und 3 cm weiten Glasrohre *A*, an welches oben ein nur 1 cm weites, 10 cm langes *L*, unten das noch engere Rohr *B* von etwas mehr als Barometerlänge, und drittens das 2 cm weite, etwas gebogene Rohr *C* angeschmolzen ist. Letzteres trägt den Hahn *G* und ist luftdicht in den etwa 1 l fassenden Kolben *D* eingesetzt. Den luftdichten Verschluss bewirkte Vf. dadurch, dass er zwischen *C* und *D* ein kurzes Stück weiten Gummischlauches *H* schob, *C* fest eindrückte und den oberen Rand von *D* mit erweichter Guttapercha *K* umgab. Dieser Verschluss hält Wochen lang absolut luftdicht. Ebenso wurde das Thermometer, dessen Quecksilbergefäss Vf. mit einigen Schlingen sehr feinen Platindrahtes umgab, um auf alle Fälle das Herabfallen des Eisklotzes zu verhindern, bei *J* luftdicht in die Röhre *L* eingesetzt. Die Drahtschlingen erwiesen sich später ziemlich überflüssig. Ueber das Rohr *A* streifte sich das verschiebbare Gefäss *E* für Kältemischung, welches in Fig. 7a im Durchschnitte dargestellt ist. Vf. hat sich dasselbe aus einem dickwandigen, etwa $2^1/_2$ cm weiten Stückchen Gummischlauch und Guttaperchaplatten hergestellt.

Die Ausführung des Versuches geschah nun in der Weise, dass in geeigneter Form von unten her durch das Rohr *B* der Theil *A* mit Wasser gefüllt und hierauf der Apparat völlig evacuirt wurde, dann schob man das Gefäss bis in die Höhe von *A*, bis sich um das Thermometer ein genügend starker Eisklotz gebildet hatte, zog das Rohr *B* aus dem Quecksilber, so dass der Eisklotz frei wurde, schob das Gefäss *E* herab, umgab *D* mit einer Kältemischung und erhitzte die Stelle *A* von aussen, so dass das Eis theilweise herabschmolz. Während des ganzen Versuches konnte, so lange die Kältemischung gehörig wirksam war, durch noch so starkes Erhitzen das Eis um das Thermometer niemals höher als 0° gebracht werden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 718—22. 11. April. [17. März.] Tübingen.)

***Apparat* zum Extrahiren von Glycerin bei der Bestimmung desselben im *Biere*,** von FRIEDR. CLAUSNIZER und WOLLNY. Dieser Apparat ist eine Modification des von SOXHLET (**79**, 510) beschriebenen, welcher für präparative Arbeiten sehr zweckmässig ist, für

gewöhnliche analytische Untersuchungen aber etwas zu grosse Dimensionen hat. Der Apparat ist eigentlich der alte Extractionsapparat von TOLLENS (**79.** 207), nur mit dem Unterschiede, dass die innere Röhre zur Spitze ausgezogen ist und, daran angeschmolzen, ein schwanenhalsförmig gebogenes Heberöhrchen trägt (Fig. 8 Taf. III). Die äussere Röhre ist in ihrem weiteren Theile 200—220 mm lang und 22—23 mm weit. Das Heberröhrchen hat einen inneren Durchmesser von 1—1,5 mm. Die Substanz wird in eine cylindrische Hülse von Filtrirpapier eingewickelt und in die innere Röhre gebracht. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 80—81. März. Wageningen.)

Apparat zur Darstellung von Dextrin, nach TH. BLUMENTHAL. Die fest verschliessbare Trommel *A* (Fig. 9 Taf. III) wird durch den Trichter *D* zu etwa $^1/_3$ mit trocknem Stärkemehle gefüllt, dann wird das Rührwerk *B* in Thätigkeit gesetzt und die in dem Messcylinder *G* enthaltene Säure durch den kleinen Strahlapparat *d* mit einem Dampf- oder Luftstrome in Form eines äusserst fein zertheilten Nebels in die Trommel hineingestäubt. In einer Trommel von 1,5 m Länge und 1 m Durchmesser können auf diese Weise 100 kg Kartoffelstärke in 5 Minuten mit 250 g Salpetersäure von 40° B. gleichmässig gemischt und dann durch Oeffnen des Schiebers *b* abgelassen werden. Die so behandelte Stärke kann dann sofort, ohne vorherige Trocknung, in den Röstapparat gebracht werden. (Pol. Journ. **239.** 233. Anf. Febr.)

Apparat zur Gewinnung ätherischer Oele, von N. MELNIKOFF. (Fig. 10 Taf. III). In dem viereckigen Kasten *A* mit Mannloch *b* befindet sich eine Anzahl metallener Siebböden *a*, welche von der luftdicht schliessenden Thüre *c* aus mit den zu destillirenden Pflanzentheilen beschickt werden. Dann wird durch das Rohr *d* in einem Dampfkessel entwickelter Wasserdampf zugeleitet, während die gebildeten Dämpfe im Kühler *m* verdichtet werden, um das Oel in der Florentiner Flasche abzuscheiden. Nach einer Mittheilung im Journal der russischen landwirthschaftlichen Gesellschaft 1880. S. 80 hat sich dieser Apparat praktisch bewährt. (Pol. Journ. **239.** 233—34. Anf. Febr.)

Eine Vereinfachung des Dephlegmators, nach GLINSKI. Eine solche, die leichtere Reinigung ermöglicht, vollführte Vf. in der aus der Figur 11 Taf. III ersichtlichen, ohne Beschreibung verständlichen Weise. (Listy chem. **5.** 26. April. Prag.)

Ein neuer Tropfenmesser, von MIRON VON KLIMOWICZ. (Fig. 12 und 13 Taf. III). Der Apparat besteht aus 2 Theilen. Das eigentliche Tropfrohr ist in Fig. 12 dargestellt; es wird durch ein 200 ccm fassendes graduirtes Rohr von etwa 5 cm Durchmesser gebildet. Die untere Oeffnung ist etwa 1 mm weit und durch einen Glashahn abzuschliessen. *B* ist ein oben umgebogenes Rohr und wird mittels eines Kautschukschlauches *E* mit dem Rohre *c* des Apparates (Fig. 13) verbunden. *C* ist ein Trichterrohr mit Hahnverschluss, *D* ein Gasableitungsrohr mit Quetschhahn zum Herauslassen der beim Eingiessen von Flüssigkeiten entweichenden Luft. Der Wasserregulator Fig. 13 besteht aus dem Rohre *A*, welches unten mit einem Quetschhahne *D* und oben mit einem Kork verschlossen ist. Durch diesen geht ausser dem schon erwähnten Rohre *c* der Strich der Röhre *C*, dessen Röhre von unten her in Cubikcentimeter getheilt ist. Man verbindet beide Theile des Apparates durch den Kautschukschlauch *E* und giesst, nachdem das Tropfrohr (Fig. 12) mit der Flüssigkeit gefüllt ist, durch den Trichter *B* Wasser ein bis zu einer beliebigen Höhe, z. B. bis zum Theilstriche 18. Nach Oeffnen des Glashahnes am unteren Ende des Tropfrohres beginnt die Thätigkeit des Apparates. Der Tropfenfall wird durch die Höhe der Flüssigkeit in dem Wasserregulator bestimmt. Fallen sie zu langsam, so lässt man Wasser herausfliessen. Im umgekehrten Falle giesst man solches durch *B* nach. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 161—63. 1. März.)

Die Rosenkranz'sche Sicherheitslampe mit Lärmapparat, von FRIEDR. WRUBEL. (Fig. 14, 15, 16 Taf. III). Diese Lampe erstrebt eine doppelte Wirkung. Treten schlagende Wetter auf, so soll die Flamme der Lampe durch eine unten näher zu beschreibende Vorrichtung gelöscht, zu gleicher Zeit aber auch jeder in der Nähe Arbeitende vor der nahen Gefahr gewarnt werden. Letzteres geschieht durch einen an der Lampe angebrachten Lärmapparat.

Die eigentliche Lampe ist die auf allen westfälischen Steinkohlengruben gebrauchte verbesserte DAVY'sche. Mit ihr sind zwei Ringe *A* und A^1 verbunden, zwischen welchen ein kurzer Canal *B* läuft. Der grössere Ring *A* wird an der Lampe in der Weise angebracht, dass er, schräg zwischen den Stäben *S T* hineingeschoben, über das Krystallglas zu liegen kommt, während der Canal mit dem anderen Ringe ausserhalb der Lampe liegt. Von diesem kleineren Ringe A^1 aus geht nach unten ein Rohr *C*, an welchem der Lärmapparat *D* hängt, nach oben ein messingener Cylinder *E*, unten durch ein Horizontalsieb, oben durch einen Drahthut geschlossen. Zur Sicherheit dieses Cylinders umgeben ihn 4 Stäbe *F*, welche ebenso wie die der eigentlichen Lampe zum Schutze des Korbes eine Eisenplatte *G* tragen. An der Mündung des Canales *B* in den Ring *A* hängt *eine dünne, etwa in der Mitte* um eine Axe *a* bewegliche Platte H, H' von der

Breite des Dochtes. Die bewegliche untere Hälfte wird von dem hakenförmig gebogenen Ende l eines Winkelhebels K, K^1 gehalten, dessen unterer Schenkel ebenfalls um eine Axe L (in dem Lärmapparate) drehbar ist. Am Eingange in den Canal B von A^1 aus liegt (in Führungen) ein kleiner Messingrahmen m-m, dessen eine (untere) längere Seite fehlt. Zwischen den beiden kürzeren Seiten sind Menschenhaare ausgespannt. Diese halten den Hebel, welcher durch den Canal, also auch durch den Rahmen geht, an einer zu diesem Zwecke angebrachten rechtwinkeligen Doppelbiegung des Oberschenkels (welche auch ein einfacher senkrechter Stift vertreten kann) in einer solchen Lage, dass sein oberes Ende gerade die Klappe H^1 festhält, während eine Verlängerung des unteren Schenkels K^1 das Läutwerk hemmt. Treten nun schlagende Wetter durch den Cylinder E in die Lampe ein und entzünden sie sich, so entsteht bekanntlich ein Rückschlag, und die Haare in dem Rahmen verbrennen. Damit ist nun dem Hebel sein Hemmschuh genommen, ausserdem fängt jetzt auch eine Feder N in dem Rohre C zu wirken an, welche den Hebel nach der Lampe zu drückt. Infolge dieser Bewegung nach vorwärts fällt die Klappe H^1 nach unten, und zwar direct auf die Flamme, so dass diese erlischt, während andererseits das Läutwerk in Thätigkeit gesetzt wird. (B.- u. H.-Z. **40.** 152—53. 22. April.)

Mehrflammiger Brenner mit gleichzeitiger Luft- und Gasregulirung, von JUL. SCHOBER. Der in Fig. 17 Taf. III abgebildete Gasbrenner ($^1/_6$ natürl. Grösse) unterscheidet sich von anderen Constructionen wesentlich dadurch, dass eine einfache Bewegung bei sämmtlichen Flammen den Zutritt des Gases und der Luft gleichzeitig in dem Maasse verstärkt oder reducirt, dass bei jeder Stellung eine ruhig brennende, farblose Flamme erzielt wird. Die Regulirung geschieht einfach durch eine seitliche Bewegung der Schlauchtülle, die nach der einen Seite hin die Zuströmung für Luft und Gas öffnet, nach der anderen Seite hin dieselbe verschliesst, und zwar bezeichnet ein Anschlag einerseits vollständige Schliessung, andererseits vollständige Oeffnung des Zuflusses. Die Regulirung ist so justirt, dass weder bei voller Flamme ein Absetzen von Russ, noch bei kleinster Flamme ein Zurückschlagen nach innen stattfinden kann. Die Brenner werden für 3 oder 4 Flammen eingerichtet und sind von der Fabrik chemischer Apparate von JUL. SCHOBER, Berlin SO. Adalbertstrasse 44 zu beziehen. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 236. April.)

Einfache Methode der Siedepunktsbestimmungen, von BR. PAWLEWSKI. (Fig. 18 Taf. III.) Der Apparat besteht aus einem Kölbchen KK von 100 ccm Capacität und ist zur Hälfte mit Glycerin (resp. Schwefelsäure, Anilin oder auch mit Paraffin) gefüllt. In seinem Halse befindet sich ein Stopfen mit engem Seitencanale und einer Oeffnung in der Mitte, durch welche ein dünnwandiges Probirglas EE, 15—20 ccm lang, 5—7 mm breit, geht. Das untere geschlossene Ende dieses Probirglases taucht in Glycerin ein. Ueber dem Halse des Kölbchens der Eprouvette ist eine kleine Oeffnung O von 2 mm im Durchmesser. Man bringt in das Probirglas einige Tropfen (0,5—1,5 ccm) der zu untersuchenden Flüssigkeit, befestigt darüber im oberen Theile des Probirglases (mittels eines kleinen Stöpsels) ein Thermometer T. Das Quecksilber im Thermometer steigt beim Erwärmen des Apparates rasch und bleibt bei einem bestimmten Punkte einige Minuten beständig — dieser Punkt ist eben der gesuchte Siedepunkt. Auf diesem Punkte bleibt das Quecksilber so lange, als im Probirglase sich noch Spuren der Flüssigkeit befinden, obgleich die Temperatur des umgebenden Glycerins viel höher ist (20—40° C.), als der Siedep. der zu untersuchenden Flüssigkeit. (Ber. Chem. Ges. **14.** 88—89. 24. Januar. [28. Dec. 1880.] Warschau.)

Wasserstoffzündmaschine, von V. NICOLARDOT. (D. P. 6201 v. 18. Oct. 1878.) Bei diesem Feuerzeuge (Fig. 19 und 20 Taf. III) ist die Flasche A oben mit einer Metallfassung B versehen, an welcher der Ring C mit entsprechender Einlage festgeschraubt ist, der durch das Rohr D mit der Kappe E verbunden ist und den Glascylinder G trägt. Der nach oben offene Cylinder F lässt zwischen seinem Umfange und der inneren Fläche des Rohres D einen ringförmigen Raum für das sich am Zinkkolben K entwickelnde aufsteigende Wasserstoffgas, welches durch die Oeffnung e nach dem Porcellanbrenner f entweicht. Durch einen Druck auf den Knopf k bewirkt man das Oeffnen des Hahnes g, welcher beim Loslassen des Knopfes durch eine Feder wieder geschlossen wird. Das ausströmende Wasserstoffgas trifft den auf einem Gestelle von Platindraht sitzenden Platinschwamm s, welcher in einem mit der kleinen Kappe n verbundenen Gitterwerke eingeschlossen ist. Während das Feuerzeug nicht gebraucht wird, bleibt der Platinschwamm geschützt in der kleinen Büchse p unter dem Ausgangsbrenner des Gases. Will man den Apparat benutzen, so drückt man auf den Knopf k, wodurch mittels des Hebels h (Fig. 20) der Hahn g geöffnet und der Hebel r bewegt wird, so dass die Stange q infolge dessen gehoben, der Platinschwamm aus der Büchse p heraus in die Stellung gegenüber der Gasausströmung f versetzt und die Entzündung bewirkt wird. Die Verbindung des Flaschenraumes mit der äusseren Luft vermittelt ein Röhrchen t, welches die Stange eines mit einem Schwimmer x aus Kork versehenen Kegelventiles u umschliesst. Ist der Apparat in seiner normalen Lage, so

bleibt das Ventil *u* geöffnet; neigt er sich dagegen nach der Seite, so steigt die Flüssigkeit und mit ihr der Schwimmer *x*, so dass auch beim Umfallen des Apparates keine Flüssigkeit austreten kann. Die Lampe *L* des Apparates kann abgenommen und durch eine Kerze ersetzt werden. (Pol. Journ. **239.** 299.)

Wasserstoffzündmaschine, von H. Schröter. (D. P. 8015 v. 22. Mai 1879. (Fig. 21 und 22 Taf. III). Neben dem Wasserstoffgase entwickelt sich ein elektrischer Strom, der durch eine eigenartige Zündvorrichtung das Gas und durch dasselbe die daran befindliche Lampe entzündet. Der von der Kohle *B* kommende elektrische Strom gelangt in der Richtung der angedeuteten Pfeile zur feststehenden Feder *a*, welche an ihrer Spitze einen Platinstift *p* trägt. Die gegenüber liegende Feder *b* ist mit einem gleichen Platinstifte *q* versehen, welcher durch eine Gabel und Hebelvorrichtung vom Hahne *c* aus so nach unten bewegt wird, dass hierbei der Stift *q* den feststehenden Stift *p* stark streift. Während dessen strömt aus der wagrecht liegenden und vom Hahne *c* auch geöffneten Röhre *d*, bei deren Oeffnung *e* der Gasstrom, welcher in demselben Augenblicke entzündet wird, in welchem sich die Platinstifte *p* und *q* trennen, zwischen denen alsdann der Inductionsfunke von der auf dem Deckel angebrachten Inductionsspirale *s* überspringt. Das Gefäss *A* aus Glas, Thon oder Porcellan ist zum Theil mit saurer Kaliumchromatlösung gefüllt, in welcher beständig der Kohlenstab *B* taucht und nur im Augenblicke des Gebrauches auch der amalgamirte Zinkstreifen *z*. Zwischen den genannten Theilen steht der Thonbecher *D*, in welchem eine unten offene Glasflasche *G* hängt, deren Hals am Deckel luftdicht angegossen ist. Innerhalb dieser Flasche hängt in leitender Verbindung mit dem Deckelhahne ein Zinkblock *Z*, welcher mit der verdünnten Schwefelsäure das durch den Canal *o* zum Deckelhahne *c* entweichende Wasserstoffgas entwickelt. (Pol. J. **239.** 299—300.)

Wasserstoffzündmaschine, von J. Bischof. (D. P. 10051 v. 7. Oct. 1879). An dem auf dem Glase *H* (Fig. 23 Taf. III) ruhenden Hartgummideckel *D* mittels Metallhülse *F* ist die Glocke *G* festgekittet. Das Zink *Z* in der Glocke ist durch die Stange *d* mit der Hülse *F* und dem Säulchen *b* verbunden, ein Stück Kohle *C* durch die Stange *h* und den Draht *e* mit dem Säulchen *a* in leitende Verbindung gesetzt. Zwischen beiden Säulchen *a* und *b* ist der Ausströmungsöffnung des Hahnes *i* gegenüber eine dünne Platinspirale *s* aufgespannt. Hat man Säure in das Gefäss *H* (nach Abheben des Deckels *D*) gegossen und öffnet den Hahn *i*, so strömt Wasserstoff aus und es entsteht, sobald die in der Glocke *G* aufsteigende Säure das Zink berührt, ein elektrischer Strom, welcher die Spirale *s* zum Glühen bringt und den Wasserstoff entzündet. Der Strom wird unterbrochen, sobald die Säure durch den Wasserstoff wieder von dem Zink zurückgedrängt wird. (Pol. Journ. **239.** 300.)

Ueber einen verbesserten Apparat zur Analyse von Hohofen- und anderen Gasen, von J. E. Stead, mitgetheilt von Hans v. Jüptner. (Fig. 1 Taf. IV). Dieser Apparat ist zwar der Hauptsache nach dem von Frankland angegebenen ähnlich, weicht jedoch in manchen wichtigen Theilen von demselbem ab. Er hat folgende Zusammensetzung: Eine circa $^1/_2$ Zoll weite gläserne Messröhre *A* hat aussen eine Millimeterscala (ungefähr 270 mm) eingeätzt. Die Röhre ist an ihrem oberen und unteren Ende ausgezogen. Mit dem oberen Ende der Messröhre steht eine enge, horizontale Röhre in Verbindung, die beiderseits der Messröhre je einen Hahn (*G* und *E*) trägt. Das eine Ende dieser engen Röhre mündet in's Freie und dient zur Einführung von Gasen in den Apparat, das andere Ende steht in Verbindung mit der Absorptionsröhre *D*. Im oberen Theile der Messröhre sind zwei Platindrähte *a* eingeschmolzen, zwischen welchen man elektrische Funken überschlagen lassen kann, so dass die Messröhre gleichzeitig als Eudiometer dient. Das untere ausgezogene Ende der Messröhre ist durch Kautschukschläuche und eine **U**-förmige Röhre *H* mit dem gleichfalls ausgezogenen Ende einer zweiten Glasröhre *B* von demselben Kaliber wie die Messröhre verbunden, die, an ihrem oberem Ende abgeschnitten, ebenso wie diese, vertical in einem hölzernen Rahmen befestigt ist. Am oberen Ende trägt dieselbe einen Kautschukpfropf, in dessen Durchbohrung ein langes Glasrohr steckt. Um die Temperatur constant zu erhalten, sind beide Röhren von einem weiten, unten geschlossenen Glasrohre umgeben, das beim Gebrauche mit Wasser gefüllt ist, oder durch welches Wasser strömt.

Die **U**-förmige Röhre *H* trägt einen nach abwärts gerichteten Röhrenansatz, der mittels eines Kautschukschlauches mit dem Boden eines flaschenförmigen Quecksilberreservoirs *C* verbunden ist. Dieses letztere lässt sich zwischen zwei verticalen Leitstangen auf und ab bewegen und ist zur Erleichterung dieser Bewegung durch eine über eine Rolle laufende Schnur, an deren einem Ende sich das Reservoir, am anderen aber ein Bleigewicht *P* befindet, equilibrirt. Durch das Aufziehen des Quecksilberreservoirs füllt sich die Messröhre, sowie die zweite, oben offene Röhre mit Quecksilber, und wenn man das Reservoir so weit hebt, bis das Quecksilber in beiden Röhren gleich hoch steht, befindet sich das Gas in der Messröhre unter dem Atmosphärendrucke, womit eine Correctur der Gasvolume bezüglich des Druckes entfällt. Die Einrichtung des Quecksilberreservoirs bei diesem Apparate bietet überdies den Vortheil, dass

mit einer geringeren Quecksilbermenge ausreicht, was denselben leichter, also transportabler und auch billiger macht. Um eine genaue Ablesung zu ermöglichen, ist an dem Rahmen, welcher die Messröhre trägt, ein Kathetometer *F* angebracht.

Das Absorptionsrohr, dessen oberes, ausgezogenes Ende mit einem Hahne verschlossen ist, taucht mit seinem unteren, offenen Ende in ein mit concentrirter Kalilauge gefülltes Gefäss. Die Zuleitung der Gase kann entweder auf die gewöhnliche Weise geschehen, oder man bedient sich hierzu eines kleinen Apparates. Derselbe besteht aus einer Glasflasche mit weitem Halse, welche durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist. In der weiteren Durchbohrung derselben steckt, zum grössten Theile in's Innere der Flasche reichend, eine Pipette, an deren oberem Ende ein Kautschukschlauch möglichst dicht befestigt ist, der mittels eines starken Schraubenquetschhahnes geöffnet oder geschlossen werden kann. Die Flasche ist mit Quecksilber gefüllt. Zum Gebrauche saugt man das Quecksilber aus der Flasche in die Pipette, bis es die Höhe des Quetschhahnes erreicht, worauf man denselben schliesst und das freie Ende des Kautschukschlauches mit der vom Hohofen kommenden Gasröhre verbindet. Oeffnet man nun den Hahn, so sinkt das Quecksilber in die Flasche zurück und saugt das Gas in die Pipette, worauf der Hahn abermals geschlossen wird.

Nun wird das Quecksilberreservoir des Gasapparates über die horizontale Röhre gehoben und der in's Freie mündende Hahn der letzteren geöffnet, worauf das Quecksilber bis an's offene Ende der Röhre strömt. Nachdem man das freie Ende des Kautschukschlauches der Gaspipette bis zur Mündung mit Quecksilber gefüllt, wobei man durch sanftes Kneten derselben etwa zurückgehaltene Luftblasen entfernt, verbindet man die horizontale Röhre mit dem Kautschukschlauche. Oeffnet man nun die Schraubenklemme der Pipette und senkt das Quecksilberreservoir, so strömt Gas in die Messröhre. Ist eine genügende Menge (circa 150 mm) in dieselbe eingetreten, so schliesst man sowohl den Schraubenquetschhahn als auch den Hahn der horizontalen Röhre. Nun stellt man das Quecksilber in den beiden unten communicirenden Röhren gleich hoch und liest das Gasvolum ab. Durch Heben des Reservoirs und Oeffnen des Hahnes im zweiten Schenkel der horizontalen Röhre transportirt man das Gas in die Absorptionsröhre, in welcher nach 2—3 Minuten die Kohlensäure vollständig von der Kalilauge absorbirt ist. Durch Senken des Reservoirs bringt man das Gas in die Messröhre zurück, schliesst die horizontale Röhre und misst das Gasvolum genau so wie früher. Nun fügt man zu dem in der Messröhre enthaltenen Gase Sauerstoffgas hinzu, lässt den elektrischen Funken zwischen den Platindrähten überspringen, die Röhren abkühlen und misst wieder. Endlich wird das Gas nochmals in die Absorptionsröhre, dann wieder zurück in die Messröhre gebracht und gemessen. Sind die Gase völlig mit Wasserdämpfen gesättigt, wie dies gewöhnlich der Fall ist, so entfällt eine Correction für die Dichte derselben. Die Berechnung der Analyse ist eine einfache:

Ist nämlich *a* das corrigirte Volum des verwendeten Gases, *b* das corrigirte Volum des Gases nach der (ersten) CO_2-Absorption, *c* die Verringerung des Volums *b* nach der Explosion mit Sauerstoff und *d* das Volum der durch die Explosion erzeugten Kohlensäure, so ist:

das Volum der $CO_2 = a - b$
" " des $CO = d$
" " " $H = {}^2/_3 (c - {}^1/_2 d)$
" " " $N = a - (CO_2 + CO + H.)$

Zur Bestimmung des corrigirten Volums aus der Scalenablesung muss man sich für jeden Apparat empirisch eine Tabelle anlegen. Durch einige einfache Verbesserungen lässt sich der Apparat zu jeder wissenschaftlichen Gasanalyse brauchbar machen. Endlich glaubt STEAD, dass die regelmässige Analyse der Gichtgase vielleicht ein neues Mittel zur Controle des Hohofenganges abgeben könne. (Journ. of the Iron- and Steel-Institute. **1.** 1880. 68. Oesterr. Ztschr. **29.** 66—67. Ende Jan.)

Apparat zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, nach LEOPOLD von PEBAL. (Fig. 2 Taf. IV). Die in *C* befindliche Säure fliesst zunächst durch *d* in das Gefäss *B* und gelangt, wenn dies ganz gefällt ist, durch *h* in die mit Schwefeleisen gefüllte Gasentwicklungskugel *A*. Aus dieser kann das Schwefelwasserstoffgas durch *f* entweichen. Die Lösung des gebildeten schwefelsauren Eisenoxyduls fliesst am unteren Ende von *A* durch einen Schlauch ab und gelangt auf den Boden von *B*, wo sie eine von der Säure getrennte Schicht bildet, welche man durch *e* ablassen kann. (Der Vf. empfiehlt, dies bei continuirlichem Gebrauche jeden Abend zu thun.) Die beiden Schichten bleiben aber nur dann ungemischt, wenn sie nicht bewegt werden, und es ist deshalb besondere Vorsicht nöthig, damit nicht kleine Schwefeleisenstückchen nach *B* gelangen und, indem sie sich dort auflösen, durch die entstehenden Gasblasen die beiden *Flüssigkeiten* mischen. Es ist daher auf den Boden von *A* zuerst eine siebförmig durchlöcherte *Kautschukplatte* *c* gelegt, auf dieser befindet sich eine Schicht Glasscherben *b* und über dieser *eine nicht durchlochte* Kautschukscheibe, welche nur den ringförmigen Spalt zwischen ihrem *Rande und der* Glaswand als Durchgangsweg für die Flüssigkeit offen lässt. Erst auf dieser

gt das Schwefeleisen *a*. (Chem. Inst. d. k. k. Univ. Graz 1880; Ztschr. anal. Chem. **20.** 5—6. Ende Juni.)

Apparat zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft, von A. Voller. r Vf. verwendet einen länglichen eiförmigen Gasbehälter *A* (Fig. 3 Taf. IV) von etwa 150 ccm halt, dessen Erweiterung des Halses *B* von etwa 8—10 ccm zur Aufnahme der Schwefelsäure nt, welche durch die Oeffnung *b* eingefüllt wird, beim Oeffnen des Hahnes *c* an der inneren andung von *A* herabfliesst und später durch den Hahn *d* abgelassen werden kann. Um eine weite sbreitung der Schwefelsäure auf der Glaswand zu erreichen, ist unterhalb *c* in den kreisförgen Querschnitt des Glashalses ein aus Glasstäbchen gebildeter Stern *e* eingeschmolzen; indem Schwefelsäure durch dessen Zwischenräume hindurchfliesst, vertheilt sie sich und breitet sich erseits auf der inneren Glaswandung aus. Eine Glasröhre *f* steht durch die Querröhre *g* mit m oberen Theile des Glasgefässes in Verbindung und dient dazu, der durch die herabfliessende hwefelsäure verdrängten Luft Abfluss zu gestatten, ohne sie aus dem Gefässe zu entfernen. Der ere Theil dieser Röhre bei *a* dient gleichzeitig zum Aufsetzen des mit einer Millimeterscala rsehenen Manometers. Ein Thermometer ist in das Gefäss *A* eingeschmolzen oder auch, befs etwaiger Fortnahme desselben, nur eingeschliffen und verkittet.

Als Manometerflüssigkeit kann bei starken Feuchtigkeitsmengen, also grosser Druckverminderng, Quecksilber in einer kurzen Manometerröhre dienen. Zweckmässiger jedoch ist es, um feire Spannungsunterschiede sichtbar zu machen, eine leichtere Flüssigkeit in einer längeren Röhre zuwenden. So lange die Temperatur nicht unter den Gefrierpunkt sinkt, kann man gefärbtes asser anwenden, da die Befürchtung, es möchten die durch das enge Manometerrohr in das Gess *A* etwa entweichenden Dämpfe dieses Wassers einen störenden Einfluss ausüben, sich nicht stätigt hat. Behufs Abhaltung äusserer Wärmestrahlen ist das Instrument von einem doppelten essingmantel *C* so umschlossen, dass die Hähne *c* und *d* bequem erreichbar sind. Der Mantel ent mit Hülfe der Klemme *D* zugleich als Träger.

Nachdem der Stöpsel *b*, sowie die Hähne *c* und *d* geöffnet worden, wird mittels eines an r Ausflussöffnung angelegten Schlauches kurze Zeit die äussere Luft durch den Apparat hinrchgesaugt. Hierauf wird der Hahn *c* geschlossen, *B* bis unterhalb *g* mit conc. Schwefelsäure füllt und dann der Stöpsel *b* eingesetzt. Nachdem die Temperatur *t* des Apparates constant worden, wird diese, sowie der herrschende Barometerstand notirt, der Hahn *d* geschlossen und geöffnet. Die Schwefelsäure fliesst langsam an der inneren Wandung herab und sammelt sich r *d*; die verdrängte Luft geht nach *B*, so dass die eingeschlossene Luftmenge unverändert ibt. Sofort beginnt die Absorption und ist schon nach wenigen Minuten fast vollständig beet; die Manometerflüssigkeit steigt in dem inneren Schenkel rasch empor und erlangt bald en festen Stand. Infolge der Condensationswärme des Wasserdampfes und etwa nicht völlig niedener äusserer Bestrahlung findet während dessen gewöhnlich eine Temperaturerhöhung ϑ t, welche jedoch in der Regel nur zwischen 0,1 und 0,4° beträgt.

Die Spannung *e* des Wasserdampfes der in dem Hygrometer eingeschlossenen Luft kann in gender Weise abgeleitet werden. Die Manometerflüssigkeit sei Quecksilber, ferner sei *q* der erschnitt der Manometerröhre in Quadratmillimetern; *V* das Gesammtvolum des Hygrometers zum Nullpunkte des Manometers, jedoch abzüglich des von der Schwefelsäure erfüllten Raumes *V* sei ausgedrückt durch Einheiten, deren eine das Volum von 1 mm Länge der Manometerre bildet, so dass $q \times V$ Cubikmillimeter den Inhalt des Apparates darstellen. *b* sei der rrschende Barometerstand, *e* die wahre Dampfspannung bei der Beobachtungstemperatur *t* in llimetern Quecksilber, ε die beobachtete Manometerdifferenz bei der Temperatur $t_1 = t + \vartheta$.

Bei einem Apparate ergab sich z. B. mittels Quecksilberkalibrirung $q = 4{,}971$ qmm und = 31 905. Die Spannung der im Volum *V* eingeschlossenen Luft bei der Temperatur *t* ist r der Absorption gleich *b*, nach der Absorption gleich $b - e$; beobachtet wird $b - \varepsilon$ bei der mperatur t_1 im Volum $V - {}^1/_2\,\varepsilon$. Mithin ist:

$$b - e = \frac{(b-\varepsilon)\,(V - {}^1/_2\,\varepsilon)\,(1 + \alpha t)}{V\,(1 + \alpha t_1)},$$

α der Ausdehnungscoëfficient der Luft $+ {}^1/_{273}$ ist, oder, da $t_1 = t + \vartheta$,

$$b - e = \frac{(b-\varepsilon)\,(V - {}^1/_2\,\varepsilon)\,(273 + t)}{V\,(273 + t + \vartheta)},$$

$$\text{woraus } e = \frac{b\vartheta}{273 + t + \vartheta} + \varepsilon\,\frac{273 + t}{273 + t + \vartheta} + \varepsilon\,\frac{(b-\varepsilon)\,(273 + t)}{2\,V\,(273 + t + \vartheta)}.$$

Durch Addition und Subtraction von $\varepsilon\,\dfrac{\vartheta}{273 + t + \vartheta}$ erlangt dieser Ausdruck die Form:

$$e = \varepsilon\left[1 + \frac{(b-\varepsilon)\ (273 + t)}{2\,V(273 + t + \vartheta)}\right] + \frac{b-\varepsilon}{273 + t + \vartheta}\vartheta.$$

Da ϑ immer sehr klein ist, so kann der Factor $\frac{273 + t}{273 + t + \vartheta}$ des ohnehin kleinen Gliedes $\frac{b-e}{2\,V}$ ohne Fehler gleich 1 gesetzt werden, so dass die allgemeine Formel für das Absorptionshygrometer bei Anwendung von Quecksilber als Manometerflüssigkeit lautet:

$$e = \varepsilon\left(1 + \frac{b-\varepsilon}{2\,V}\right) + \frac{b-\varepsilon}{273 + t_1}\vartheta, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

wo das zweite Glied die Temperaturcorrection enthält.

Um für mittlere Barometerstände der Berücksichtigung des herrschenden Luftdruckes enthoben zu sein, kann man in folgender Weise verfahren. Setzt man $b = 760 + m$ (wo m positiv oder negativ sein kann), so erhält man:

$$e = \varepsilon\left(1 + \frac{760}{2\,V}\right) + \frac{760}{273 + t_1}\vartheta + (m-\varepsilon)\left(\frac{\varepsilon}{2\,V} + \frac{\vartheta}{273 + t_1}\right). \quad . \quad (2)$$

Der Factor von ε im ersten Gliede dieser Formel wird für jedes Instrument constant und heisse A; bei dem oben erwähnten z. B. $A = 1 + \frac{760}{63\,810} = 1{,}012$. So lange ϑ klein bleibt, wird auch der Werth des Factors $\frac{760}{273 + t_1}$, resp. des zweiten Gliedes der Formel (2) selbst bei verschiedenen Beobachtungstemperaturen nur sehr wenig von demjenigen Betrage abweichen, den derselbe bei einer mittleren Lufttemperatur erlangt, so dass die durch den Factor des zweiten Gliedes der Formel (2) ausgedrückte Temperaturcorrection für mittlere Verhältnisse ebenfalls die Form einer Constanten annimmt.

Für Beobachtungstemperaturen von 10 bis 30° erlangt dieselbe den Werth 2,60 oder 0,260 für jedes Zehntel eines Grades der beobachteten Temperaturdifferenz ϑ. Demnach haben wir als brauchbare Annäherungsformel:

$$e = A\,\varepsilon + B\,\vartheta + C, \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

wo
$$A = 1 + \frac{760}{2\,V},\; B = 2{,}60,\; C = (m-\varepsilon)\left(\frac{\varepsilon}{2\,V} + \frac{\vartheta}{273 + t_1}\right).$$

In der Regel wird man übrigens innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bleiben, wenn man im 2. Gliede dieser Formel jedes Zehntel von ϑ mit 0,25 multiplicirt, was für die Rechnung bequemer ist. Das Glied $C = (m-\varepsilon)\left(\frac{\varepsilon}{2\,V} + \frac{\vartheta}{273 + t_1}\right)$ der Formel (3) besteht aus zwei Factoren, von denen der eine $\left(\frac{\varepsilon}{2\,V} + \frac{\vartheta}{273 + t_1}\right)$ stets klein bleibt, während der andere $(m-\varepsilon)$ bei extremen Barometerständen einen beträchtlichen Werth erreichen kann.

Innerhalb des Temperaturunterschiedes von -20 bis $+40°$ kann ε im Falle der Sättigung von 1 bis 50 mm wechseln, so dass bei einem mittleren Werthe von $V = 30\,000$ das Glied $\frac{\varepsilon}{2\,V}$ zwischen $1/_{60000}$ und $1/_{1200}$ betragen kann; bei $+20°$ und gesättigter Atmosphäre erlangt es beispielsweise den Werth $1/_{3600}$. Das Glied $\frac{\vartheta}{273 + t_1}$ wird meist $= 0$ oder doch so klein sein, dass der ganze Factor in der Regel den Werth 0,001 nicht erreichen wird. Daraus folgt, dass C unberücksichtigt bleiben kann, so lange $m-\varepsilon$ nicht gross wird. In der Regel wird bei Anwendung von Quecksilber als Manometerflüssigkeit das Glied C ganz unberücksichtigt bleiben können, so dass dann die Hygrometerformel die einfache Gestalt annimmt:

$$e = A\,\varepsilon + B\,\vartheta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

worin $A = 1 + \frac{760}{2\,V}$ und $B = 2{,}60$. Für obiges Instrument ist dann $e = 1{,}012\,\varepsilon + 2{,}6\,\vartheta$.

Wendet man, behufs Verkleinerung der Beobachtungsfehler, eine Manometerflüssigkeit von *geringerem spec.* Gewichte d (Quecksilber $= D$) an, so wird, wenn ε_1 die beobachtete *Manometerdifferenz* bedeutet:

$$e = \varepsilon_1 \left(\frac{d}{D} + \frac{b - \varepsilon_1 \frac{d}{D}}{2V}\right) + \frac{b - \varepsilon_1 \frac{d}{D}}{273 + t_1} \vartheta.$$

Dies ist somit die allgemeine Formel für die atmosphärische Dampfspannung bei beliebiger Manometerflüssigkeit. In gleicher Weise ergeben sich für mittlere Barometer- und Thermometerstände die Annäherungsformeln:

$$e = \varepsilon_1 \left(\frac{d}{D} + \frac{760}{2V}\right) + \frac{760}{273 + t_1} \vartheta + \left(m - \varepsilon_1 \frac{d}{D}\right)\left(\frac{\varepsilon_1}{2V} + \frac{\vartheta}{273 + t_1}\right) \quad \text{und}$$

$$e = A_1 \varepsilon_1 + B\vartheta + C_1,$$

wo $A_1 = \left(\frac{d}{D} + \frac{760}{2V}\right)$, $B = 2{,}60$, $C_1 = \left(m - \varepsilon_1 \frac{d}{D}\right)\left(\frac{\varepsilon_1}{2V} + \frac{\vartheta}{273 + t_1}\right)$.

Bei der letzten Formel ist zu beachten, dass in dem Gliede C_1 der Quotient $\frac{\varepsilon_1}{2V}$ einen im Verhältnisse von $d : D$ grösseren Werth besitzt als der entsprechende $\frac{\varepsilon}{2V}$ bei Formel (3), während der Factor $\left(m - \varepsilon_1 \frac{d}{D}\right)$ denselben Werth wie $(m - e)$ behält. Daraus folgt, dass die Grenzen, innerhalb deren C_1 vernachlässigt werden kann, entsprechend enger werden; nichts desto weniger liegt die durch C_1 ausgedrückte Correction für gewöhnliche Verhältnisse noch völlig innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

Benutzt man Wasser als Manometerflüssigkeit, so wird $\frac{d}{D} = 0{,}074$. Die letzte Formel erhielt demgemäss für oben erwähntes Instrument die Gestalt:

$$e = 0{,}086\, \varepsilon_1 + 2{,}60\, \vartheta + (m - 0{,}074\, \varepsilon_1)\left(\frac{\varepsilon_1}{63\,810} + \frac{\vartheta}{273 + t_1}\right),$$

wovon $e = 0{,}086\, \varepsilon_1 + 2{,}60\, \vartheta$ zur Berechnung der Beobachtungen benutzt wurde. (Pol. Journ. **240.** 447—51. Mitte Juni.)

Apparat zur Demonstration der Verdampfung von Eis ohne Schmelzung, von A. Wüllner. Der auf Seite 449 citirte Versuch des Vf., welcher sich die Verdampfung ohne Schmelzung leicht in Form eines Vorlesungsversuches zeigen lässt (wenn man über eine Quecksilberluftpumpe verfügt) ist in Fig. 4 Taf. IV abgebildet. Eine im Lichten etwa 2 cm weite, 10 cm lange, unten rund zugeschmolzene und gut gekühlte Glasröhre steht durch das angeschmolzene Verbindungsrohr *V* mit dem Raume der Kugel *K* in Verbindung, welche einen Durchmesser von etwa 6 cm hat. Das Rohr *V* führt nach Zwischensetzung der erforderlichen Trockenapparate zur Quecksilberluftpumpe. Das Rohr *R* dient zur Aufnahme des Thermometers mit dem umfrorenen Eiscylinder, die Kugel K als Vorlage, welche durch Umgebung mit einer Kältemischung auf einer hinreichend niedrigen Temperatur gehalten wird, etwa — 16° C. Man umgiebt zunächst die Röhre *R* mit einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz. Das in einem die Röhre *R* nach seinem Einsetzen luftdicht schliessenden Gummistopfen befestigte Thermometer *T* umgiebt man mit dem das Gefäss des Thermometers vollständig bedeckenden Eiscylinder, indem man es in ein Reagenzgläschen steckt, dessen lichte Weite 4 bis 6 mm grösser ist als der Durchmesser des Thermometers, das Gläschen bis etwa 1 cm oberhalb des Thermometergefässes mit Wasser füllt und das Wasser in einer Kältemischung gefrieren lässt. Wenn man dann das Reagenzgläschen mit der Hand etwas erwärmt, so zieht man den am Thermometer hängenden Eiscylinder leicht aus dem Röhrchen heraus. Derselbe umgiebt das Thermometergefäss in einer Dicke von etwa 2 mm. Man senkt darauf das Thermometer mit dem Eis in die Röhre *R* und setzt den Gummistopfen fest ein, sodass die Röhre luftdicht geschlossen ist, umgiebt die Kugel *K* mit der Kältemischung und pumpt den Apparat so weit wie möglich luftleer. Die Leere lässt sich so gut erreichen, dass man am Manometer keine Niveaudifferenz mehr erkennen kann. Ist das erreicht, so nimmt man die die Röhre *R* umgebende Kältemischung fort, trocknet die Röhre ab und wartet, bis sich dieselbe auf die Temperatur der Umgebung erwärmt hat. Das von dem Eiscylinder umgebene Thermometer zeigt dann meist die niedrige Temperatur der Kältemischung. Man erhitzt nun die Röhre *R* vorsichtig mit der Flamme eines Bunsen'schen Brenners; das vom Eis umgebene Thermometer steigt dann rasch, bleibt dann aber bei etwa 3° unter Null stehen. Das Eis verdampft sehr schnell, und nach wenigen, vielleicht 5 Minuten,

bildet sich, wenn man von unten her erwärmt, an dem unteren Theile des Thermometergefässes ein vom Eis freier Ring. So wie derselbe entstanden ist, steigt das Thermometer, wird aber kaum 0°, so lange nur etwa ein Drittel des Thermometergefässes frei ist. Mit fortschreitendem Verdunsten des Eises und Freiwerden des Thermometergefässes steigt dann aber die Temperatur schnell. (Wied. Ann. **13.** 105—110. 1. Mai. [6. März.] Aachen.)

Apparat zur Untersuchung der Rauchgase, von E. Tomson. (Fig. 5 Taf. IV). Dieser Apparat unterscheidet sich von anderen namentlich dadurch, dass der Hahn *A* fortwährend durch den senkrechten Weg in Verbindung mit dem Messrohr *m* und abwechselnd mit der Gasquelle bei *g* und mit den drei Absorptionsgefässen *a*, *b* und *c* in Verbindung gesetzt wird. Das Messrohr nimmt 10 ccm Gas auf und ist im schmalen unteren Theile in 0,001 getheilt. Die Flasche *d* dient zur Herstellung des richtigen Flüssigkeitsstandes in den Röhren, während ein etwas Watte enthaltendes Kugelrohr *g* in der Gaszuführung den Staub zurückhalten soll. Als Untergestell für den Apparat dient die Büchse, in welche der Apparat eingeschoben und verschlossen wird. Die Füsse können aus der Büchse losgeschraubt und jeder für sich in zwei Theile zerlegt werden. (Der Apparat kostet bei C. Heinz in Aachen 80 M.) (Pol. J. **240.** 374. Anf. Juni.)

Aleuroskop, von H. Sellnick. (Fig. 6 Taf. IV). In einem mit Oel gefüllten, durch eine Spiritusflamme heizbaren Kessel *a*, mit dem darauf schliessenden Deckel durch einen Gummiring verbunden, wird ein Reagenzglas *n* eingesetzt, welches beim Erhitzen des Oeles den den Backraum bildet, während ein zweites Reagenzglas *c* den zu backenden Kleber aufnimmt. Dasselbe wird durch einen umgelegten Gummiring vor directer Berührung mit dem grösseren Glas *n* geschützt, lose eingesetzt, so dass es leicht zur augenblicklichen Beobachtung des Vorganges herausgenommen werden kann. Vergleichende Versuche erfordern die Anwendung solcher gläserner Backformen von gleichem Durchmesser; auch können mehrere solcher Apparate in einem gemeinschaftlichen Kessel gefasst werden. Die Ausdehnung kann durch ein ausserhalb anzuhaltendes Maass gemessen werden. (D. P. 11966. 1. Juni 1880. Pol. J. **240.** 379.)

Ueber ein neues Volumenometer, von A. Paalzow. Um das specifische Gewicht von Körpern zu bestimmen, die nicht im Wasser gewogen werden können, ist das Volumenometer für Mineralogen, Chemiker und Physiker ein unentbehrliches Instrument, die bisher construirten sind wenig bequem, deshalb wurde das von Rüdorff in (**79.** 289) beschriebene Volumenometer mit Freuden begrüsst und in viele Laboratorien eingeführt. Dem Princip aller Volumenometer gemäss, wonach man ein zu messendes Luftvolum v_0 um ein bekanntes Volum *a* ausdehnt oder zusammendrückt, die dabei eintretende Druckveränderung misst und dann mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes das ursprüngliche Volum v_0 berechnet, ist auch der Rüdorff'sche Apparat eingerichtet. Das zu messende Volum wird durch Quecksilber abgesperrt. Von dem absperrenden Quecksilber lässt man soviel abfliessen, bis der Druck der ausgedehnten Luft halb so gross wie der atmosphärische geworden ist. Das ausgeflossene Quecksilber wird gewogen und die Gewichtszahl durch das specifische Gewicht des Quecksilbers dividirt, wodurch *a* und dann v_0 gefunden wird. Die mit mehreren Exemplaren dieses Volumenometers von verschiedenen Beobachtern auf das sorgfältigste angestellten Versuche ergaben keine übereinstimmenden Resultate. Hauptsächlich wohl deshalb, weil es zu schwierig ist, beim Eingiessen des absperrenden Quecksilbers das Auftreten von Luftblasen zu vermeiden. Aber selbst wenn es gelingen sollte, diesen Uebelstand zu beseitigen, so ist der Apparat wegen der für jeden Versuch vorzunehmenden Füllung mit Quecksilber und Wägung desselben unbequem. Auch hat er den Nachtheil, dass sich jeder einzelne Versuch der Controle auf seine Richtigkeit entzieht.

Das nach des Vfs. Angaben construirte Volumenometer ist von diesen Uebelständen frei, indem man das ursprünglich gegebene und zu messende Luftvolum v_0 sich in einem ein für allemal bestimmten Raum *a* ausdehnen lässt und dann, genau wie beim Jolly'schen Luftthermometer, die eingetretene Druckveränderung misst. Fig. 7 Taf. IV giebt ein Bild vom Apparat. Ein offener Gasbehälter *A* steht mit einem Manometerrohr in Verbindung, welches aus dem Glasrohr *B*, dem Kautschukschlauch *C* und dem Glasrohr *D* zusammengesetzt ist. Damit die Capillardepressionen gleich ausfallen, haben die engen Theile von *B* und *D* gleiche Durchmesser. Von dem Rohre *B* ist durch zwei Marken *m* und m_1 ein Theil abgegrenzt, dessen Rauminhalt *a* durch Wägung des ihn füllenden Quecksilbers genau bestimmt ist. Der Behälter *A* kann durch einen Deckel *G* luftdicht abgeschlossen werden. Dieser Deckel besteht aus einer in der Mitte durchbohrten Glasplatte und einem angeschmelzten Glasrohre, durch den Hahn *H* luftdicht verschliessbar. Der Behälter *A* und das Rohr *B* sind an einem festen Stativ unverrückbar befestigt, während *D* mit Hülfe eines Schlittens und einer Mikrometerschraube an dem mit einer Scala versehenen Stative auf- und abwärts bewegt werden kann. Das Manometerrohr wird mit reinem Quecksilber gefüllt, welches im Apparate selbst ohne Schwierigkeit von allen Luftblasen befreit werden kann.

Soll nun das specifische Gewicht eines Körpers bestimmt werden, so wird in den Behälter *A* in der Regel zuerst noch ein Einsatzgefäss gesetzt, dann wird das Rohr *D* so lange verschoben, bis das Quecksilber im Manometerrohr bei der Marke *m* und in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Nun wird der Deckel *G* luftdicht aufgesetzt, der Hahn *H* geschlossen, und dann *D* so tief gesenkt, bis das Quecksilber im Manometerrohr bei der Marke m_1 steht. An der Scala des Stativs liest man die Druckdifferenz *d* im Manometerrohr ab, und dann beobachtet man schliesslich den jeweiligen Barometerstand p_0. Ist nun v_0 das Volum des Behälters *A* mit Einsatzgefäss, so hat man:

$$v_0 p_0 = (v_0 + a)p, \qquad p = p_0 - d,$$

also:

$$v_0 = a \frac{p}{p_0 - p}.$$

Man übersieht, dass die Richtigkeit des Versuchs sofort controlirt werden kann, indem man bei geschlossenem Hahn *D* so weit hebt, bis das Quecksilber wieder bei der Marke *m* steht. Nur dann sind die Versuche brauchbar und richtig, wenn bei dieser Stellung das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder gleiche Höhe hat. Wäre das nämlich nicht der Fall, so müsste zu dem ursprünglich abgesperrten Luftquantum neue Luft durch undichten Verschluss oder aus dem absperrenden Quecksilber hinzugetreten sein. Selbstverständlich lässt sich jeder einzelne Versuch beliebig oft wiederholen.

Ferner ist ersichtlich, dass sich die Luft im Behälter (*A*) trocknen lässt, indem man das Glasrohr vom Deckel *G* mit Trockengefässen in Verbindung bringt und bei geöffnetem Hahne *H* durch Heben und Senken von *D* die Luft im Behälter *A* ganz herausschafft und dafür neue, getrocknete eintreten lässt.

Ist v_0 bestimmt, so wird nun in das Einsatzgefäss der zu untersuchende Körper gethan, so dass im Behälter *A* jetzt nur noch das Luftvolum $v_1 = (v_0 - x)$ vorhanden ist, wenn *x* das Volum des Körpers ist.

v_1 wird genau in derselben Weise wie v_0 bestimmt, und man erhält:

$$v_1 p_0 = (v_1 + a)p_1,$$

wenn p_1 der Druck des verdünnten Gases ist. Daher:

$$v_1 = a \frac{p_1}{p_0 - p_1} \quad \text{und} \quad x = v_0 - v_1 = a\left(\frac{p}{p_0 - p} - \frac{p_1}{p_0 - p_1}\right).$$

Ist der Ausdehnungscoëfficient des zu untersuchenden Körpers α verschieden von dem des Glases β, aus welchem der Apparat gefertigt, so ist das auf Null Grad reducirte Volum x_0:

$$x_0 = \frac{x}{1 + (\alpha - \beta)t}.$$

Ist das absolute Gewicht des Körpers *P* in Grammen bestimmt und das Volum desselben in Cubikcentimetern, so ist das spec. Gewicht desselben:

$$s = \frac{P}{x_0}.$$

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Instrumentes gilt die Gleichung:

$$pv = v_0 p_0, \qquad dv = -dp \frac{v_0 p_0}{p^2}.$$

Da $v_0 p_0 = p(v_0 + a)$ ist, so wird:

$$dv = -dp \frac{v_0}{p_0}\left(1 + \frac{a}{v_0}\right)^2.$$

Es fallen daher die Werthe von *v* um so geringer aus, je genauer *p* bestimmt werden kann, und je kleiner v_0 und *a* gewählt werden. Ist z. B. $v_0 = 30$ ccm, $a = 30$ ccm, $p = 750$ mm, $dp = 0{,}1$ mm, so wird $dv = -0{,}016$ ccm. Ist $dp = 0{,}02$ mm, so wird $dv = -0{,}0032$ ccm. (Wied. Ann. **13.** 332—35. Anf. Juni. [7. April.] Berlin.)

Verbesserung bei der aräometrischen Ablesung und ihre Anwendung auf die Bestimmung des spec. Gew. von ausgelassenem Butterfett, von Adolf Mayer. (Fig. 8 Taf. IV). Die Ablesung an der Scala eines Aräometers wird durch die capillar erhobene *Flüssigkeitsschicht erschwert.* Diesen Uebelstand beseitigt Vf. in folgender Weise. Man schmilzt

an dem Ende eines offenen, mit einer genauen Millimetertheilung versehenen Röhrenstück einen dicken Platindraht p so ein, dass dieser die Verlängerung der Röhre bildet, spannt d Röhrenstück mit dem Platindraht nach unten senkrecht in ein dazu hergerichtetes Stativstück ein, welches mit einer Mikrometerschraube m senkrecht auf und nieder bewegt werden kann. Diese letztere Vorrichtung dient für die genauere Einstellung. Um erst die gröbere rasch zu e reichen, ist x in der Fassung des Stativarmes s beweglich. Ist nun das Aräometer a in d Flüssigkeit v eingesetzt, so wird das Röhrenstück so über das obere, aus diesem hervorragen Aräometerende gestülpt, dass keine Berührung stattfindet. Dann wird durch Abwärtsbeweg des Röhrenstückes — zuletzt mittels der Mikrometerschraube — dasselbe so weit gesenkt, b das Ende des Platindrahtes eben die Flüssigkeit berührt, an einer Stelle natürlich, wo keine capillare Erhöhung statt hat. Nun wird an der Theilung des Aräometers weiter oben irg ein fester Punkt der Theilung angenommen und mit Hülfe des Kathetometers abgelesen, w dieser Punkt sich mit der Millimeterscala des Röhrenstücks deckt. Dann hat man ein für al mal den Endpunkt des Platindrahtes in Bezug auf die Scala des Röhrenstücks, deren Fortsetz er bildet, abzumessen und entlich die Aräometerscala von jenem festen Punkte aus auf eine g dachte Millimeterscala zu reduciren. Für das letzte hat man eine kleine Reductionstafel, die w eine Calibrirungstabelle gebraucht wird. Kurz, man hat im einzelnen Falle nichts zu thun a die durch den Versuch gefundene Zahl in der Tabelle aufzusuchen und die andere dafür a Stelle zu setzen. Die Ablesung auf diese Weise giebt das gleiche Resultat wie die gewöhnlic aber sie ist viel genauer. Die verschiedenen Ablesungen differiren nur um 0,1 mm. Namentli erscheint sie auch deshalb empfehlenswerth, weil keine Willkür bei derselben geübt werden kan (Ztschr. anal. Chem. **20.** 376—79. Ende Juni.)

Gasometer für chemische Analysen, von J. Bonny. (D. P. 12360 v. 1. Juni 188 Das Messgefäss A (Fig. 9 Taf. IV) ist oben und unten verengt und enthält im Innern den Heb B. Der kurze Schenkel a des letzteren reicht mit seiner Erweiterung bis auf den Boden, d Biegung c bis in die obere Verengerung von A. Der längere Schenkel b geht durch den Bo des Gefässes und mündet unter Wasser in einem Gefässe C mit gleich bleibender Wasserhö Das Rohr e steht mit der Wasserleitung in Verbindung, das Rohr f mit der Absorptionsflasch D und der als Wasserverschluss dienenden Flasche E. Tritt nun durch den Hahn F Wasser i das Gefäss A, so entweicht das in diesem befindliche Gas durch die Flasche E. Ist das Wass bis zur Biegung c des Hebers B gestiegen, so füllt sich dieser mit Wasser, welches unten du b ausfliesst. Sobald nun durch F weniger Wasser eintritt als durch b ausfliesst, so sinkt dasselb in A, und es wird durch D Gas angesaugt. Ist dasselbe bis unter den kurzen Schenkel a ge sunken, so hört die Heberwirkung sofort auf. Sobald der Heber abgelaufen ist, füllt sich da Gefäss A von neuem mit Wasser, welches das Gas durch f und E hinausdrängt. Damit füll sich auch der Heber B und beginnt wieder zu saugen. Die jedesmal durchgesaugte Gasmeng ist gleich dem Volum von A zwischen dem höchsten und niedrigsten Wasserstande. Das Gefäs A hängt an einer Spiralfeder G. Beim Entleeren des Gefässes A zieht diese sich zusammen und bewirkt dadurch, dass der Höhenunterschied zwischen A und C derselbe bleibt, so dass das Gas immer gleichmässig angesaugt wird. Gleichzeitig ist das Gefäss A mit einem Hubzähler H verbunden, an welchem die Zahl der Füllungen abgelesen werden kann. (Pol. Journ. **240.** 373. Anf. Juni.)

Patentirter analytischer Extractionsapparat, von Ed. Thorn. (Fig. 10 Taf. IV). Nach einem Berichte von Hager. Dieser Apparat hat die Bestimmung, Stoffe mittels Aether, Weingeist, Chloroform etc. für analytische Zwecke vollständig, aber auch mit der möglichst geringsten Menge der Flüssigkeit zu extrahiren. Er ermöglicht die schnelle Ausführung von quantitativen Analysen solcher Substanzen, welche mittels des Extractionsverfahrens als Extract direct, oder aus dem durch ein Extractionsmittel erschöpften Rückstande indirect bestimmt werden. Er besteht aus Glas, und zwar aus drei Theilen, dem Destillircylinder d, dem Trichter t und dem offnen Dampfverdichtungsrohr a r, welches von einem Cylinder K zur Aufnahme von Kühlwasser umgeben ist. Das Dampfverdichtungsrohr hat zwei kugelförmige Erweiterungen, um die Verdichtung der Dämpfe zu erleichtern.

Bei der Ausführung einer Extractbestimmung ermittelt man zunächst das Gewicht des völlig trocknen Destillircylinders d und giesst dann etwa 20 ccm des Extractionsmittels, wie Weingeist, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, hinein. In den Trichter wird ein tarirtes Filter mit der Substanz, welche auf Extract analysirt werden sell, eingesetzt. Nachdem der Trichter t in das Destillirgefäss eingesetzt ist, wird dieses an ein Stativ geklammert. In den Kühler K wird Wasser, wenn nöthig, eine Kältemischung gegeben, und derselbe dann dem Destillircylinder aufgesetzt. Bei sehr niedrig siedenden Lösungsmitteln verlängert man, um ein Verdunsten zu verhüten, das Dampfverdichtungsrohr bei r noch durch eine engere Glasröhre. Wird nun die Flüssigkeit in dem Destillircylinder durch ein Wasser-, Glycerin-, Paraffin- oder Oelbad erwärmt, so condensiren sich ihre Dämpfe in den Kugeln des Rohres a r und fliessen von dort, sobald

nan das Wärmebad etwas tiefer rückt, auf die Substanz in den Trichter *t*, dieselbe extrahirend, ınd die Lösung des Extractes filtrirt bei *b* abtropfend in den Destillircylinder *d*. Diesen Vorgang lässt man sich durch Senken und Heben der Wärmequelle mehrmals wiederholen, nimmt lann den Trichter heraus und prüft einen aus demselben abfliessenden Tropfen auf einem Uhrglase. Ist die Extraction vollendet, so schliesst man, wenn sich die Kugeln wieder mit Flüssigkeit angefüllt haben, die Kugelröhre *a r* mit dem Finger luftdicht und hebt den Kühler mit der Flüssigkeit von dem Destillircylinder mit dem Extracte ab. Die Gewichtszunahme des Destillircylinders *d*, resp. die Gewichtsabnahme des Trichters *t* plus Inhalt, bei 110° C. getrocknet, zeigt lie Menge des Extractes an. HAGER bemerkt hierzu, dass er bei Untersuchungen von Gewürzen len Apparat mit Erfolg benutzt hat. Die Höhe desselben beträgt 20 cm, der untere Theil des Destillircylinders hält 4 cm, der obere Theil 2,8 cm im Durchmesser, der Trichter ist 4,6 cm ief und umfasst einen Raum von 12,59 cm. Das Dampfverdichtungsrohr *a r* ist 13 cm lang und),5 cm weit. Dieser Apparat kostet 5 M. (Pharm. C.-H. **22.** 245—47. Anf. Juni.)

Ein einfaches Luftbad zu Abdampfungen, Destillationen etc., von H. FLECK. Dasselbe besteht aus einem Glascylinder von 2—10 cm Höhe und entsprechender Weite, welcher uf einem Eisenbleche steht und mit einem anderen Eisenbleche bedeckt ist; letzteres ist zur Aufnahme von Thermometer und Schalen oder Kolben mehrfach durchlöchert (Fig. 13 Taf. IV). Der Glascylinder wird mit einem senkrechten Diamantstriche versehen, so dass, wenn er springt, ler Sprung stets von oben nach unten geht. Dieser Apparat ermöglicht die Erzielung constanter Temperaturen von 56—300° und darüber. Die Durchsichtigkeit macht ihn für synthetische Arbeiten zur Beobachtung aller Vorgänge, bei vielseitiger Beleuchtung gut anwendbar. (Rep. anal. Chem. **1.** 197. 1. Juli.)

Ueber ein neues Eudiometer, von J. RIBAN. (Fig. 14 Taf. IV). 2 Platindrähte *ac* ınd *bd* (*D*) mit angebogenen Oesen oder angeschmolzenen Kugeln werden in eine Masse von Krystallglas vor der Gebläselampe so eingeschmolzen, dass nur die Kugeln herausragen. Dann schleift man die Glasmasse unten eben (*mn*), so dass die Platindrähte nicht daraus hervorragen. Die Entfernung zwischen *c* und *d* beträgt 1—2 mm und die von *a* bis *b* 5—8 mm. Das so präparirte Glasstück wird nun mit einem Glasrohre (*A*), dessen Wände 2,5—3 mm dick sind, zusammengeschmolzen und man erhält auf diese Weise ein Eudiometer, dessen Inneres vollständig frei von hervorragenden Drahtenden ist, welches also ein genaues Umgiessen von Flüssigkeiten und Umfüllen von Gasen etc. gestattet. Auch bietet die Reinigung durchaus keine Schwierigkeiten dar, ınd ein Abbrechen der Drahtenden ist unmöglich. Anstatt das Glasstück an das Ende des Eudiometerrohres anzuschmelzen, kann man es auch in eine Seitenwand desselben einschmelzen (*B*). Die beiden Drahtenden *a* und *b* befinden sich hier in einer Horizontalebene, so dass in der Figur nur das eine sichtbar ist. Der innere Durchmesser des Eudiometers ist 15—18 mm, und eine Länge 20—30 cm, so dass der Inhalt 40—70 ccm beträgt. Um die Platinpole bequem mit ler Batterie in Verbindung zu bringen, steckt man zwei hakenförmig gebogene Platindrähte *a'* ınd *b'* (*C*) durch ein Stück Kork und hängt diese an die Platinkugel. Was den Verschluss der Eudiometerröhre betrifft, so kann dieser in der durch *A* dargestellten Weise mittels eines durchbohrten Korkes *gh* geschehen. In die Durchbohrung desselben ist ein kleines Stück Capillarrohr *i* genau so, wie es die Figur zeigt, eingeschoben; die Fläche *o* des Korkes ist etwas ausgehöhlt, vor dem Einsetzen wird diese etwas befeuchtet, um sie von anhaftender Luft zu befreien. Soll lie Explosion bewirkt werden, so setzt man das Rohr mit dem Korke fest auf den Boden der Quecksilberwanne. Die kleine Capillarröhre gestattet den Austritt von etwas Quecksilber und mässigt den Stoss der Explosion. Man kann aber auch den äusserlichen Verschluss anwenden, wie es *B* zeigt. Derselbe besteht aus zwei Stücken von Stahl oder hämmerbarem Gusseisen *pq* ınd *rs*; *pq* ist cylindrisch und um das Ende der Röhre gekittet, *rs* ist eine Scheibe und in der Mitte mit einem Loche von 1 m Durchmesser versehen. Beide sind durch Bajonettverschluss nit einander zu verbinden. (Bull. Par. **35.** 482—86. [5.*] Mai. Paris, Soc. Chim.)

Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in Saturationsgasen, von A. KUKLA. Der Apparat besteht aus zwei gleich weiten Röhren *M* und *N* (Fig. 15 Taf. IV), von lenen die Röhre *M* in 50 ccm getheilt und oben mit einem Glashahne *K* versehen ist. Beide Röhren sind durch die mit dem Quetschhahne *s* absperrbare Kautschukröhre *T* verbunden. Die Flasche *L* ist mit einer concentrirten Kochsalzlösung, die Flasche *l* mit starker Kalilauge gefüllt. Vor Anstellung des Versuches wird aus dem Gefässe *l* die Lauge in die Röhre *N* bis zu $^1/_3$ der Höhe hinaufgedrückt, worauf nach Oeffnung des Hahnes *K* auch die Röhre *M* in gleicher Weise mit der Kochsalzlösung gefüllt wird. Dabei ist das Rohr *T* mit dem Quetschhahne *s* geschlossen. Hierauf wird mittels des Kautschukrohres *u* die Röhre *M* mit dem das Saturationsgas enthaltenden Gefässe in Verbindung gesetzt und die Quetschhähne *a* und *e* geöffnet, so dass las eintretende Gas die Kochsalzlösung in die Flasche *L* drückt. Wenn die ganze Röhre *M* mit dem Gase gefüllt ist, wird der Hahn *a* geschlossen, und man lässt bei geöffnetem Hahne K

einige Augenblicke das Gas hindurchstreichen, um die letzten Reste von Luft zu entfernen. Hierauf werden *c* und *K* geschlossen und *s* geöffnet. Die Lauge dringt allmälig in die Röhre *M* ein. Zur Beschleunigung der Absorption kann die Röhre *M* bei *r* von dem Arme *B* abgeschraubt und wiederholt schräg gehalten werden. Wenn die Lauge in dem Rohre *M* nicht mehr steigt, wird es wieder in die ursprüngliche Stellung gebracht und durch Ablassen der Lauge aus *N* mittels des Hahnes *c* die Flüssigkeit in beiden Röhren auf gleiche Höhe gebracht. An der Röhre *M* liest man dann die absorbirte Kohlensäuremenge ab. (Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen **4.** 378; Pol. Journ. **240.** 374—75. Anf. Juni.)

Spritzflasche für Brom, von G. Langbein. (Fig. 16 Taf. IV). Die von E. Reichardt angegebene Spritzflasche ist eine Woulf'sche Flasche mit zwei Hälsen; in einem derselben ist das Blasrohr mit Glashahn, in dem anderen das Ausflussrohr, ebenfalls mit Glashahn versehen, eingeschliffen. Diese Flasche eignet sich ganz gut zum Uebertragen von Bromlösungen, wenn es sich darum handelt, das Filter einfach aufzufüllen; dagegen ist ein Abspritzen bestimmter Theile des Filters wegen der Entfernung des Blas- und Ausflussrohrs von einander, und der auf der oberen Seite der Röhren angebrachten Glashähne, die das Gesichtsfeld beschränken, nicht mit Sicherheit auszuführen. Vf. hat deshalb durch F. Hugershoff in Leipzig eine Spritzflasche zu diesem Zwecke, ebenfalls ganz aus Glas, anfertigen lassen, bei der diese Uebelstände wegfallen. Diese Spritzflasche, wie sie die Abbildung darstellt, eignet sich auch vorzüglich, wenn man Niederschläge mit alkohol-, äther-, ammonschwefelammonhaltigem etc. Wasser auszuwaschen hat. Will man anblasen, ist der Hahn des Abflussrohres zuerst zu öffnen, dann der des Mundrohres; vor dem Absetzen ist der des Mundrohres zuerst zu schliessen. (Rep. anal. Chem. **1.** 150. Mitte Mai. Leipzig.)

Hygrometrische Methoden und ein neues Hygrometer, von F. Tschaplowitz. (Fig. 17 Taf. IV). Der Apparat besteht aus einer flach convexen, im grössten Querschnitte flach elliptischen, starkwandigen Flasche *C* von etwa 2 l Inhalt, deren Hals eng und durch Graduirung in eine an 80 ccm fassende Bürette *B* verwandelt ist. Sie wird mittels eines eingeschliffenen Pfropfens *E* verschlossen, welcher in einen langen, zweimal umgebogenen Stiel verläuft. Von *D* an zählt die Graduirung der Bürette, des Hahnes *H* bedarf es nicht, wenn man nur nach der ersten, zunächst folgenden Methode arbeiten will. Diesem Bürettenhalse gegenüber befindet sich eine zweite, aber sehr weite Oeffnung mit eingeschliffenem Stöpsel *A*, an welchem unten ein Thermometer von etwa minus 10 oder 15°C. bis zu plus 30 oder 40°C. messend, angeschmolzen ist, so dass dessen Kugel möglichst die Mitte des Apparates hält. Das Volum des Gefässes wird genau bestimmt. Zum Gebrauche stellt man das Gefäss in dem Untersuchungsraume geöffnet auf, oder man saugt durch das reine und trockne Gefäss (mittels eines Aspirators oder des Mundes) rasch eine grössere Menge der zu untersuchenden Luft, bis man sich versichert halten kann, nur derartige Luft, wie sie der Untersuchungsraum darbietet, im Gefässe zu halten, hierauf schliesst man das Gefäss — die Bürette nach unten — notirt Barometerstand und Lufttemperatur, versichert sich der Uebereinstimmung letzterer mit dem Thermometer im Apparate, und thut am besten, im Nichtfalle denselben noch einmal zu öffnen. Hierauf bringt man den Apparat in einen kühleren Raum (Keller) oder kühlt ihn durch Aufspritzen von Wasser etwas ab, hängt ihn in ein Gestell *W* derart, dass *D* in reine concentrirte Schwefelsäure taucht und öffnet *D*. Es steigt eine Quantität Schwefelsäure in die Bürette, man schliesst wieder und schüttelt die Schwefelsäure gut im Apparate umher, wobei sie sämmtliche Luftfeuchtigkeit absorbirt. Man hängt das Gefäss nun wieder wie vorhin auf und öffnet *D*. Die Schwefelsäure sammelt sich in der Bürette und ihre Menge wird abgelesen, sobald das Thermometer die Anfangstemperatur angenommen hat, was man am einfachsten dadurch erreicht, dass man ihn in einen wärmeren oder kühleren Raum (Keller) bringt. Aus der Anzahl der Cubikcentimeter Schwefelsäure, um welche sich das Gesammtvolum des Apparates und der Bürette verminderte, lässt sich die veränderte Spannung, und aus dieser der ursprüngliche Wassergehalt der Luft berechnen. (Landw. V.-St. **27.** 65—76.)

Ueber die Auffindung und Bestimmung des Phosphors in der Hohofenschlacke, von C. Müller. In der Hohofenschlacke ist der Phosphor nicht an Sauerstoff, sondern an Metall, wahrscheinlich an Calcium, gebunden und wird durch Behandlung der Schlacke mit Salzsäure oder Phosphorwasserstoff abgeschieden. In der salzsauren Lösung ist dann kein Phosphor nachweisbar. Zur Bestimmung des Phosphors hat Vf. folgenden Apparat construirt (Fig. 18 Taf. IV). Ein Kolben *A* von $^1/_2$—$^3/_4$ l Inhalt ist mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen, durch die eine Durchbohrung geht ein Gaseinleitungsrohr mit Hahn bis fast auf den Boden des Kolbens, in der zweiten befindet sich ein Hahntrichter *a* und aus der dritten führt ein Gasleitungsrohr ab, welches sich mit dem Abzweigungsrohre der Bürette *C* verbindet. Jenes hat ebenfalls einen Hahn. Die Bürette ist oben mit Hahntrichter *b* und Gasableitungsrohr versehen und hat unten einen Hahn c. Man bringt 5—10 g der fein zerriebenen Schlacke in den Ballon, leitet durch den Apparat trockne und reine Kohlensäure oder Wasserstoff, bis

alle Luft vertrieben ist, giesst dann durch den Hahntrichter *b* seitlich rauchende Salpetersäure in das Rohr *C*, dass die darin befindlichen Glasperlen vollkommen befeuchtet sind und lässt dann noch einige Cubikcentimeter Salzsäure nachfliessen. Während dessen muss der Hahn *c* geschlossen sein. Sobald dies geschehen ist, lässt man durch den Hahntrichter *a* concentrirte Salzsäure auf die in dem Kolben befindliche Schlacke laufen, worauf sofort die Entwickelung von Gasen beginnt, welche nach dem Rohre *C* übertreten und hier der rauchenden Salpetersäure begegnen. Der Schwefelwasserstoff wird dadurch zu Schwefelsäure und der Phosphorwasserstoff zu Phosphorsäure oxydirt. Nachdem die Gasentwickelung durch Erwärmen bis zum Kochen vollkommen beendigt ist, wird noch einmal Kohlensäure durch den Apparat geleitet und nach dem Oeffnen des Hahnes *c* der Inhalt des Rohres *C* in ein untergestelltes Becherglas gespült. In dieser Flüssigkeit bestimmt man die Phosphorsäure in gewöhnlicher Weise. Die in dem Kolben befindliche, durch Salzsäure zerlegte Masse enthält weder Phosphor noch Schwefel. (Pol. Journ. **240.** 384 bis 385. Anf. Juni.)

Probirglasgestell aus Draht gebogen, von G. M. Hopkins. Dasselbe ist in Fig. 19 Taf. IV dargestellt, welche keiner weiteren Erklärung bedarf. (Scient. Amer. **43.** 354.)

Thermochemische Untersuchungen (Fig. 11 u. 12 Taf. IV),

von

Carl von Than.

Im Jahre 1877 habe ich der ungarischen Academie der Wissenschaften die Resultate meiner ersten Versuche vorgelegt (Ber. Chem. Ges. **10.** 947. 1877; Beibl. **2.** 25. 1878), deren Zweck es war, mit Benutzung der vorzüglichen calorimetrischen Methode von Bunsen die Verbrennungswärme der Gase bei constantem Volum genau zu messen. Seither gewonnene Erfahrungen haben mich überzeugt, dass die damals befolgten Verfahren Fehlerquellen enthalten, welche beseitigt werden müssen, wenn man den höchsten Grad der Genauigkeit zu erlangen wünscht.

Bei diesen ersten Messungen suchte ich den Einfluss der Unreinlichkeiten des Schnees dadurch auszugleichen, dass ich mittels eines Manometers unmittelbar einen Druck auf das Eis des Calorimeters einwirken liess. Auf diese Art waren die Wandungen des Calorimeters einem von Zeit zu Zeit veränderlichen Drucke ausgesetzt, dem die Elasticität des Glases so träge folgte, dass das Volum desselben zwar unbedeutenden, aber fortwährenden Schwankungen unterworfen war. Ausserdem war es mit Schwierigkeiten verbunden, den Stand des Quecksilberfadens, namentlich aber die Temperatur derselben behufs der Correction mit der wünschenswerthen Schärfe zu bestimmen. Ebenso ungenügend war die Messung des Druckes der Gase mit Hülfe eines Fortin'schen Barometers. Hierzu gesellte sich noch, dass die verhältnissmässig kleinen Dimensionen des Calorimeters nicht gestatteten, grössere Mengen der brennbaren Gase anzuwenden. Aus diesem Grunde können die erwähnten Versuche keine grosse Genauigkeit beanspruchen und müssen blos als eine erste Annäherung betrachtet werden.

Für die Bestimmung der Fundamentalwerthe der Thermochemie ist es von grosser Wichtigkeit, die Begründung solcher Methoden, welche die Messung der chemischen Energie der gasförmigen Körper mit möglichst grosser Genauigkeit gestatten. Der Zweck der gegenwärtigen Arbeit war hauptsächlich die Verbesserung der Methode mit möglichster Vermeidung der oben erwähnten Fehlerquellen. Zugleich habe ich viel Sorgfalt auf eine genaue Bestimmung der chemischen Energie des Knallgases verwendet. Dies schien mir um so wünschenswerther, da die bisherigen Angaben nicht unbedeutend von einander abweichen, welcher Umstand wohl hauptsächlich der Unvollkommenheit der befolgten Methoden zuzuschreiben ist.

Im Princip unterscheiden sich meine gegenwärtigen Versuche von den früheren nicht. In einem geschlossenen Gefässe wurde eine genau gemessene Menge Knall-

gas innerhalb des BUNSEN'schen Eiscalorimeters verbrannt. Die erzeugte Wärme wurde aus dem Gewichte des Quecksilbers bestimmt, welches aus einem vorgelegten Gefässe in das Calorimeter eingesogen worden ist. Ein grosses Eiscalorimeter wurde in einem anderen Calorimeter von noch viel grösseren Dimensionen, welches ich seinem Zwecke nach „Thermostat“ nennen will, hineingestellt. Durch Veränderung der Höhe der Quecksilbersäule des Thermostaten konnte man den Schmelzpunkt des darin enthaltenen Eises in beliebiger Weise erhöhen oder erniedrigen. Auf diese Art gelang es, jeden Einfluss des verunreinigten Schnees vom Calorimeter vollkommen fern zu halten, ohne dass man auf die Wände des Calorimeters auch nur den geringsten Druck ausgeübt hatte, welche die Sicherheit der früheren Messungen beeinträchtigte.

Beschreibung der Apparate. Das BUNSEN'sche Eiscalorimeter *a* (Fig. 11 Taf. IV), dessen gesammte Höhe etwa 50 cm betrug, und deren innere Eprouvette beiläufig 220 ccm fasste, war am oberen Ende in einen mit Kautschuk gefütterten Messingring gefasst. Der Ring hatte drei vorspringende Arme aus starkem Messingbleche, mittels deren das Calorimeter in unveränderlicher Lage senkrecht in dem mit zweiprocentiger Salzlösung gefüllten inneren Gefässe des Thermostaten aufgehängt war. Sowohl der Thermostat, als auch das Calorimeter waren mit einem Deckel aus Guttapercha bedeckt, damit das Hineinfallen von Schnee und die Wärmestrahlung verhindert werde. Das aufsteigende, Quecksilber enthaltende Rohr des Calorimeters war über den Deckel des Thermostaten horizontal aus dem Eisschranke hinausgeführt. Dieses Rohr war ausserhalb des Schrankes mit einem kleinen Glashahne versehen, nach welchem das Rohr, rechtwinklig umgebogen, in der von SCHULLER und WARTHA beschriebenen Spitze (WIED. Ann. **2.** 361. 1877) endigte. Diese Spitze tauchte hier in ein kleines, Quecksilber enthaltendes und gewogenes Gefäss *c*, welches zur Vermeidung der capillaren Depression einen Durchmesser von 4 cm hatte. Bei Anwendung von grossen Calorimetern fand ich es für unerlässlich, dass beim Auswechseln dieser Gefässchen der kleine Hahn geschlossen wird, und dass das Niveau des Quecksilbers immer in derselben Höhe erhalten wird. Zu diesem Behufe war an die Glasröhre ein senkrechter Glasfaden γ mit feiner Spitze angeschmolzen. Bei jeder Einstellung musste diese Spitze die Oberfläche des Quecksilbers gerade berühren. Zur Erleichterung der Einstellung war das Quecksilbergefäss auf ein Tischchen gestellt, welches mittels einer Zahnstange vertical bewegt werden konnte. (Forts. folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 38. **Chemisches Central-Blatt.** 21. Sept. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6—8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

A. Stoljetoff, Ueber *Contactelektricität.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** (2.) 135—46. April. [4. Febr.] Moskau.)

A. B. Sokoloff, *Bemerkung zu Exner's chemischer Theorie der Contactelektricität.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** (2.) 147—53. April. [14. Febr.] Berlin.)

F. Jeremin, Ueber den *Einfluss der Temperatur des Voltabogens auf Barium- und Calciumsulfat in der Kerze Jablotschkoff's.* Gleiche Theile der genannten Verbindungen dienten zur Isolirung der Kerze. Beim Brennen der Kerze verflüchtigt sich das Bariumsulfat, wobei es wahrscheinlich zuerst eine Reduction, dann wieder eine Oxydation erleidet. Das Calciumsulfat wird zu Sulfid reducirt, welches dann als Brennansatz isolirende Wirkung übt. Gleichzeitig entwickeln sich beim Brennen der Kerze stark riechende Gase, die beim Durchleiten durch Wasser und Kalilauge Kaliumnitrat und -nitrit lieferten, während Ozon unabsorbirt durchging. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 244. April. [5. März.]

J. Kannonikoff, Zur Frage über den *Einfluss der Structur auf das Lichtbrechungsvermögen organischer Verbindungen.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 268—86. April.)

Thom. Bayley, Ueber *Farben und Farbenreactionen der Metalle aus der Eisenkupfergruppe.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 362—70; C.-Bl. 1881. 450.)

N. Chamantoff, *Photographische Aufnahme des violetten und ultravioletten Theiles des Spectrums.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** (2.) 320—28. Juni. [August 1880.] Labor. der St. Petersb. Univ.)

2. Allgemeine Chemie.

W. Müller-Erzbach, Ueber die bei der *Bildung von Haloïdsalzen beobachtete Contraction im Vergleiche mit der Bildungswärme derselben.* Für die Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Metalle hatte der Vf. in einer früheren Arbeit (Pogg. Ann. **139.** 287. 1870) nachgewiesen, dass die chemische Verwandtschaft, so weit sie bekannt ist, mit den Aenderungen des Volums der Componenten bei der Bildung gleichartiger Salze derartig correspondirt, dass die Gesammtmasse stets da die grössere Zusammenziehung erfährt, wo die Verwandtschaft eine grössere ist. In manchen Fällen war jedoch über die relative Grösse der chemischen Verwandtschaft nicht bestimmt zu entscheiden, und er hat deshalb aus den in den letzten Jahren zahlreich ausgeführten Versuchen über die Wärmetönungen bei der Bildung von chemischen Verbindungen neues Material gesammelt, um Contraction und chemische Anziehung zu vergleichen. Als absolutes Maass für die Verwandtschaft können die Bildungswärmen zwar nicht angesehen werden, und für die Sauerstoffverbindungen z. B. der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle ergeben sie ein von dem allgemein angenommenen abweichendes Resultat, aber meistens stimmen sie mit den Ergebnissen anderer Verwandtschaftsbestimmungen überein, und sie sind als erster Anhalt für die Beurtheilung der Verwandtschaft jedenfalls von hervorragender Wichtigkeit.

Verbindung	V_1 Summe der Volume der Bestandtheile	V_2 Gefundenes Volum der Verbindung	Beobachter	Contraction $\frac{V_1 - V_2}{V_1}$	Bildungswärme	Beobachter
2 KCl	90,3 + 51,3 = 141,6	76,7	KOPP	0,46	210	THOMSEN
2 KBr	—	98,7	KARSTEN	0,30	192,6	"
—	—	88,2	SCHRÖDER	0,37	—	"
2 KJ	—	107,4	BOULLAY, SCHRÖDER	0,24	160	"
2 NaCl	47,3 + 51,3 = 98,6	54,4	KOPP	0,45	194,6	"
2 NaBr	—	66,9	KREMERS, SCHRÖDER	0,32	173,2	"
2 NaJ	—	86,9	FILHOL	0,12	137,6	"
2 LiCl	23,6 + 51,3 = 74,9	42,4	KREMERS	0,43	187,6	"
2 LiBr	—	56,5	CLARKE	0,25		
2 LiJ	—	77	"	—0,03		
$BaCl_2$	34 + 51,3 = 85,3	53,9	BOULLAY, SCHRÖDER	0,37	194,3	THOMSEN
—	46 + 51,3 = 97,3	—	—	0,44	—	"
$BaBr_2$	—	65,5	KREMERS	0,23	169,5	"
BaJ_2	—	79,5	FILHOL	0,07		
$SrCl_2$	34,4 + 51,3 = 85,7	56,5	KARSTEN	0,34	184,6	"
—	—	54	HERMANN	0,37		
—	—	50,2	SCHRÖDER	0,41		
$SrBr_2$	—	62,5	BÖDEKER	0,27	157,7	"
SrJ_2	—	77,6	"	0,09		
$CaCl_2$	25,4 + 51,3 = 76,7	51,1	BOULLAY	0,33	170,2	"
$CaBr_2$	—	60,6	BÖDEKER	0,21	141,3	"
—	—	62,0	SCHRÖDER	—	—	"
$MgCl_2$	12,9 + 51,3 = 64,2	43,7	PLAYFAIR u. JOULE	0,32	151	"
$ZnCl_2$	9,2 + 51,3 = 60,5	49,4	SCHRÖDER	0,19	97,2	THOMSEN
$ZnBr_2$	—	61,8	BÖDEKER	—	—	BERTHELOT
—	—	59,0	SCHRÖDER	0,02	86,2	THOMSEN
ZnJ_2	—	68,0	BÖDEKER u. GIESECKE	— 0,13	60	"
$MnCl_2$	7,6 + 51,3 = 58,9	50,2	SCHRÖDER	0,15	112	"
$FeCl_2$	7,2 + 51,3 = 58,8	50,2	FILHOL	0,14	82,1	"
$NiCl_2$	6,7 + 51,3 = 58	50,6	HERMANN	0,13	74,5	"
$CdCl_2$	13,0 + 51,3 = 64,3	50,4	SCHRÖD., BÖD. u. GIES.	0,22	93,2	THOMSEN
—	—	46,5	KNIGHT (CLARKE)	0,27	—	"
$CdBr_2$	—	56,7	BÖDEKER u. GIESECKE	0,12	76	BERTHELOT
CdJ_2	—	61	M. FULLERT (CLARKE)	0,05	45	"
$HgCl_2$	14,7 + 51,3 = 66	51,1	HERMANN	0,23	63,2	THOMSEN
—	—	49,7	SCHRÖDER	0,25	—	"
$HgBr_2$	—	60,8	KARSTEN	0,08	52,6	"
—	—	63,2	BEAMER (CLARKE)	0,04	—	"
HgJ_2	—	71,8	BOULLAY, M. OWENS	— 0,09	34,4	"
$CuCl_2$	7,1 + 51,3 = 58,4	50,6	SCHRÖDER	0,13	51,6	"
—	—	44	PLAYFAIR u. JOULE	0,25	—	"
$PbCl_2$	18,1 + 51,3 = 69,4	49,0	KARSTEN	0,29	85,2	THOMSEN
$PbBr_2$	—	55,4	"	0,20	68,8	BERTHELOT
PbJ_2	—	75,5	BOULLAY	— 0,09	42	"
—	—	68,8	HERMANN	0,01	—	"
2 AgCl	20,6 + 51,3 = 71,9	52,6	KARSTEN	0,27	58,4	THOMSEN
2 AgBr	—	59,2	"	0,18	47,2	BERTHELOT
2 AgJ	—	83,7	BOULLAY	— 0,16	27,6	THOMSEN
—	—	—	—	—	21	BERTHELOT
2 HgCl	29,4 + 51,3 = 80,7	65,4	BOULLAY	0,19	82,6	THOMSEN
—	—	67,2	KARSTEN	0,17	—	"
2 HgBr	—	76,7	"	0,05	70	BERTHELOT
2 HgJ	—	85,6	BOULLAY	— 0,06	47,6	THOMSEN
2 CuCl	14,2 + 51,3 = 65,5	53,8	SCHRÖDER	0,18	65,8	"
2 CuBr	—	60,9	BÖDEKER	0,07	50,0	"
2 CuJ	—	86,3	—	—0,32	32,5	"

In die Zusammenstellung (siehe vor. Seite) sind nun der vollständigen Uebersicht wegen alle Chlor-, Brom- und Jodmetalle aufgenommen, für welche die zur Vergleichung nöthigen Angaben gefunden wurden. Die Salze sind in sechs Gruppen geordnet, in Verbindungen der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle, der Zink- und der Quecksilbergruppe, in unlösliche Salze und in ungesättigte Verbindungen. Die letzte Gruppe ist wegen der Abweichung in der Bestimmung der Bildungswärme unterschieden. Die Volume der Metalle und der Salze sind meistens nach den neuesten Bestimmungen angegeben, wo sich grössere Abweichungen fanden, sind diese durch Doppelangaben hervorgehoben. Die Volume des festen Broms und Chlors sind dem des festen Jods 25,65 gleich gesetzt, nähme man statt dessen die für die flüssigen Elemente wirklich beobachteten Werthe, so wird dadurch das schliessliche Ergebniss nicht wesentlich geändert.

Zwölf vollständige dreigliederige Gruppen von Chlor-, Brom- und Jodmetallen zeigen übereinstimmend für Chlor die grösste, für Jod die geringste Contraction wie Bildungswärme, nur für Lithium, Barium und Strontium fehlen einige Angaben über Bildungswärmen. Die Contraction ändert sich demnach bei demselben Metall mit der Bildungswärme zugleich ohne irgend eine Ausnahme in 36 verschiedenen Fällen in gleichem Sinne mit der auf andere Weise ermittelten chemischen Verwandtschaft. Die Regelmässigkeit der grössten Contraction für die Chlor-, der mittleren für die Brom- und der kleinsten für die Jodverbindung hat sich ausserdem überall da wiederholt, wo bei anderen unter sich ähnlich constituirten Verbindungen die Vergleichung möglich war. Für die Salze der drei Halogene hatte der Vf. deshalb den Satz aufgestellt, dass dasjenige die Bestandtheile fester gebunden hält, bei dessen Bildung die grössere Verdichtung stattgefunden hat (POGG. Ann. **139.** 229). Dieser Satz wird durch das thermische Verhalten der Salze vollständig bestätigt, wie das auch BERTHELOT in seinem Essai de mécanique chimique bereits ausgesprochen hat.

Die Bedeutung der Contraction reicht jedoch noch weiter. Betrachtet man die Salze innerhalb der einzelnen Gruppen, so folgen sich für die Verbindung mit Chlor bei den Alkalimetallen Kalium, Natrium und Lithium nach der Contraction wie nach der Bildungswärme, bei den alkalischen Erdmetallen ebenso Barium, Strontium, Calcium und Magnesium, bei der Zinkgruppe Zink, Mangan, Eisen, Nickel, bei der Quecksilbergruppe Cadmium, Quecksilber, Kupfer, bei den unlöslichen Salzen Blei und Silber und bei den Chlorüren Quecksilber und Kupfer. Im Ganzen stimmt in 19 Fällen die grössere Contraction mit der grösseren Bildungswärme überein, nur Zink und Mangan bilden eine Ausnahme von nicht bedeutender Abweichung. Für die Bromverbindungen zeigt sich unter sieben Fällen eine Ausnahme von noch geringerer Abweichung in dem Verhältniss von HgBr und CuBr, und die Jodverbindungen weisen ebenfalls noch vier übereinstimmende Fälle auf. Demnach ist innerhalb der Gruppen die Reihenfolge der chemischen Verwandtschaft bei 30 unter 32 Fällen nach der Contraction dieselbe wie nach der Verbindungswärme, und nur in zwei Fällen zeigt sich eine Abweichung, die innerhalb der Grenzen liegt, welche die verschiedenen Bestimmungen, namentlich der specifischen Gewichte, der vorliegenden Vergleichung anweisen. Speciell für die Haloidsalze der schweren Metalle sind diese Grenzen sehr weit, wie z. B. die Doppelangaben für die Volume von $CdCl_2$ — 50,4 und 46,5 —, $CuCl_2$ — 50,6 und 44 — oder PbJ_2 — 75,5 und 68,8 — beweisen.

Man kann nun weiter noch die Salze jeder einzelnen Gruppe mit den gleichartigen aller anderen Gruppen vergleichen, dann ist die Möglichkeit der Zusammenstellungen erschöpft und damit die Vergleichung allgemein durchgeführt. Chlorkalium und Chlornatrium zeigen gegen 15 Chlormetalle der folgenden Gruppen die stärkere Contraction, und die grössere Bildungswärme, für Chlorlithium ist gegen Chlorbarium wegen des zweifelhaften Volums von Barium nicht zu entscheiden, aber die 14 übrigen Fälle folgen der früheren Regel. Desselbe gilt von den vier Chlormetallen der alkalischen Erden gegenüber den 11 Chlormetallen der letzten Gruppen, sodass zusammen in 88 Fällen Contraction und Bildungswärme unter sich und mit der allgemein angenommenen chemischen Verwandtschaft correspondiren. In den vier letzten der gebildeten Gruppen, bei den schweren Metallen, weichen die Contractionen und die Bildungswärmen von Gruppe zu Gruppe und in gleicher Weise innerhalb der einzelnen Gruppen nicht so stark von einander ab, dass man bei den in weiten Grenzen schwankenden Bestimmungen des Volums zuverlässige Vergleichsresultate erwarten könnte. Deshalb ist es auch nicht zu entscheiden, ob der Gruppencharakter dieser Metalle auf die Contractionen und die Bildungswärmen einen allgemeinen Einfluss ausübt oder nicht. Die beiden letzten Gruppen der im Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Salze zeigen zwar verhältnissmässig starke Contractionen und grosse Bildungswärmen, aber zu einem sicheren Schlusse ist doch die Zahl der Beispiele zu klein. Die grössere Unsicherheit der Zahlen für die Volumgrösse von den Haloidsalzen der schweren Metalle nöthigt consequenter Weise dazu, auch von den obengenannten 32 Beispielen über die Verwandtschaftsgrösse innerhalb der

einzelnen Gruppen 17 zu streichen, sodass nur 15 übrig bleiben. Diese 15 zeigen ohne Ausnahme bei grösserer Contraction eine grössere Bildungswärme. Dieselbe Uebereinstimmung findet sich ausserdem noch für 41 Fälle von Bromverbindungen, wenn man die nach ihrer Verwandtschaft stark abweichenden Salze der Alkalimetalle mit denen der alkalischen Erden und der schweren Metalle sowie die beiden letzteren unter sich vergleicht. Auch für Jodverbindungen von leichten und schweren Metallen liegen soviel Bestimmungen vor, dass man an 14 Fällen jene Uebereinstimmung constatiren kann. Für die starren Metallverbindungen des Chlors, Broms und Jods stellt sich demnach als schliessliches Resultat heraus, dass in 36 Beispielen die Contractionen wie die Bildungswärmen nach der Abstufung Chlor, Brom und Jod abnehmen. Ebenso war in 158 Fällen von unter sich verglichenen Chlorverbindungen, sowie von Brom- und Jodverbindungen die chemische Verwandtschaft in demselben Sinne veränderlich, wie die Raumverminderung und die bei der Bildung frei werdende Wärmemenge. Zusammen können also nicht weniger als 194 Beispiele als Beweis dafür angeführt werden, dass im Kreise der hier verglichenen drei Arten von Haloidsalzen der grösseren Massenverdichtung überall die nach der Bildungswärme bestimmte grössere Verwandtschaft entspricht. Man kann sich die einzelnen Verbindungen von den schweren Metallen bis zum Kalium in fortlaufender Reihe durch Substitution zersetzt denken, und es würde sich dann ergeben, dass die Umsetzungen stets in derjenigen Richtung erfolgen, in welcher die grössere Verdichtung möglich ist; durch die auf einander folgenden chemischen Processe würde demnach die Gesammtmasse auf einen immer kleineren Raum zusammengedrängt. Der Mechanismus des chemischen Processes ist bei den Haloidsalzen an den Raumveränderungen in verschiedener Richtung genau zu verfolgen. (WIED. Ann. **13.** 522—528. Mitte Juni.)

Berthelot und **Vieille,** Ueber die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion in den Gasen.* Die ersten Versuche wurden mit explosiven Gemengen von Wasserstoff und Sauerstoff und von Kohlenoxyd und Sauerstoff ausgeführt, wobei die relativen Mengen der vollkommenen Verbrennung entsprachen. Es sollen später auch Versuche mit Gemengen von Cyan und Sauerstoff ($C_4N_2 + O_4$) ausgeführt werden. Zur Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit diente eine 5 m lange eiserne Röhre, deren innerer Durchmesser 8 mm betrug; dieselbe bestand aus zwei Hälften, welche durch einen Muff zusammen gehalten werden konnten. Zwischen beiden wurden zwei runde Lederscheiben eingeschaltet, welche in der Mitte einen kreisförmigen Ausschnitt von ebenfalls 8 mm Durchmesser hatten. Beide hielten zwischen sich ein Blättchen dünnes Papier, auf welches ein Stanniolstreifen aufgeklebt war, der einem geschlossenen elektrischen Strom als Leiter diente. Das Papier war stark genug, um durch einen gelinden Stoss oder eine Schallwelle nicht zerrissen zu werden, wohl aber durch die Explosionswelle, wodurch dann der elektrische Strom unterbrochen wurde. Mit Hülfe eines mit Lampenruss überzogenen, sich drehenden Cylinders wurden markirt: 1) der Beginn der Explosionswelle, 2) der Durchgang derselben durch die Mitte der Röhre (2,50 m) und 3) ihre Ankunft am Ende der letzteren (5 m). Die Entzündung geschah durch einen elektrischen Funken, gleichzeitig wurden auch die Schwingungen einer Stimmgabel auf dem geschwärzten Cylinder verzeichnet, woraus sich die Dauer der Explosion berechnen liess. Bei den Versuchen war die Röhre entweder geschlossen oder geöffnet, ihre Stellung entweder horizontal oder vertical, der Druck betrug entweder eine ganze oder $^1/_{10}$ Atmosphäre. Aus den mitgetheilten Resultaten ergiebt sich, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der geschlossenen Röhre für beide Gasgemenge in der Sekunde 2500 m beträgt, doch kann diese Zahl zuvor nur als ein Annäherungswerth gelten. Derselbe entspricht etwa der Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Gasmoleküle; dieselbe beträgt nach der Formel von CLAUSIUS $29354\sqrt{\frac{T}{\varrho}}$ wo T die absolute Temperatur und ϱ die Dichte, des Gases, bezogen auf die Luft, ist. Setzt man $T = 3000^0$, so beträgt die eigene Geschwindigkeit der Gasmoleküle zwischen 1300 und 1600 m, je nachdem man mit Kohlensäure oder mit einem Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff arbeitet; sie wird gleich 2000—2500* m für Wasserdampf oder dessen Componenten. (C. r. **93.** 18—22. [11*] Juli.)

A. Potilitzin, *Die Gesetze der doppelten Zersetzung.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 183 bis 211, 289—299 und 415—35. März, April und Mai. St. Petersburg.)

N. Kajander, Zur Frage der *chemischen Reactionsgeschwindigkeit.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 246, 268 und 331—43. April u. Mai.)

Fedoroff, *Versuch der Unterordnung der Atomgewichte unter Ein Gesetz.* (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 244—45. April. [5. März.])

A. M. Butlerow, *Eis unter dem „kritischen Drucke".* Nähere Beschreibung der bereits (C.-Bl. 1881. 490) angezeigten, sowie einiger weiteren Versuche, die sämmtlich zu dem Resultate führten, dass eine Temperaturerhöhung von Eis ohne Schmelzung nicht

tattfinde, wenn auch manche Umstände im Stande sind, eine Temperaturerhöhung des *Thermometers* herbeizuführen, an der jedoch das Eis nicht participirt. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 316—26. April. [5. u. 17. März.] St. Petersburg.)

Joannis, Thermische Untersuchungen über die *Oxycyanide des Bleies, Cadmiums und Quecksilbers. Bleioxycyanid.* Zersetzt man eine Lösung von Bleiacetat mit Cyankalium, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher nicht Cyanblei ist, wie man gewöhnlich annimmt, sondern ein basisches Cyanid, möge die angewandte Lösung verdünnt oder concentrirt sein. Das Salz hat die Zusammensetzung $2PbO, PbCy, HO$. Es ist unlöslich in Wasser. Es wurde die Bildungswärme desselben gemessen, indem man es durch verdünnte Salpetersäure zersetzte. Man fand bei 19° unter Annahme der Reaction:

$PbOPbCy, HO + 3NO_5$ verdünnt $= 3PbO, NO_5$ gelöst $+ HCy$ gelöst . . $+18{,}4$ cal.

Hieraus leitet sich ab:

$Pb + Cy + 2PbO + HO$ fest $= 2PbO, PbCy, HO$ . . . . $+ 8{,}9$ cal.

Cyancadmium. Für die Darstellung desselben werden mehrere Methoden angegeben, die Eigenschaften des Salzes sind aber hiernach verschieden. In der That erhält man bald ein Cyanid, bald ein Oxycyanid. Schlägt man eine gesättigte Lösung von Cadmiumsulfat durch eine concentrirte Lösung von Cyankalium nieder, so erhält man einen Niederschlag von Cadmiumcyanid, welchen man von dem entstandenen Kaliumsulfat durch ein lange fortgesetztes Auswaschen trennt. Das Salz ist weiss und krystallinisch. Es hat die Zusammensetzung $CdCy$ und ist wenig löslich in Wasser (17 g in 1 l). Der Körper wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei man bei 21° fand:

$CdCy + HCl$ verdünnt $= CdCl$ gelöst $+ HCy$ gelöst . . . . $+ 2{,}9$ cal
$Cd + Cy$ Gas $= CdCy$ fest . . . . $+19{,}8$ „
$CdO + HCy$ gelöst $= CdCy + HO$ . . . . $+ 7{,}2$ „.

Cadmiumoxycyanid. Behandelt man Cadmiumoxyd mit Cyanwasserstoffsäure in äquivalenter Menge oder im Ueberschusse, so erhält man ein zweibasisches Cyanid, welches, im Vacuum getrocknet, die Zusammensetzung $2CdCy, CdO, 5HO$ hat. Die Bildungswärme wurde durch Zersetzung mit Schwefelsäure gefunden:

$2CdCy, CdO, 5HO + 3SO_3$ verdünnt $= 3CdO, SO_3$ verd. $+ 2HCy$ entw. . . $+ 6{,}3$ cal.

Aus dieser Zahl und der Umwandlungswärme des Cyancadmiums ergiebt sich:

$2CdCy + CdO + 5HO$ fest $= 2CdCy, CdO, 5HO$ . . . . $+11{,}4$ cal.

Hiernach berechnet sich:

$3CdO + 3HCy$ gelöst $= 3CdCy + 3HO$ . . . . $+21{,}6$ cal
$3CdO + 3HCy$ gelöst $= 3CdCy, CdO, 5HO + HCy$ gelöst . . . . $+27{,}6$ „.

Dies erklärt die Bildung des Oxycyanides an Stelle des Cyanids durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Cadmiumoxyd, indem letzteres derjenige Körper ist, dessen Bildung der grössten Wärme entspricht.

Quecksilberoxycyanid. Ein Oxycyanid von der Formel $HgCy, HgO$ wird, wie bekannt, erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von Quecksilbercyanid mit überschüssigem Quecksilberoxyd erhitzt; das Salz scheidet sich beim Abkühlen in feinen Nadeln aus, beim Erhitzen auf 175° explodirt es. Man muss es daher mit einer grossen Menge Kupferoxyd mischen und sehr vorsichtig erhitzen, um es zu analysiren. Die Lösungswärme in verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei 19° wurde gleich $+9{,}8$ cal gefunden; da nach Berthelot die Bildungswärme des Quecksilbercyanids gleich 11,7 ist, so hat man:

HgO fest $+ HgCy$ fest $= HgO, HgCy$ fest . . . . $+ 1{,}2$ cal.

Ein Oxycyanid von der Zusammensetzung $3HgCy, HgO$ wurde erhalten durch Erhitzen von 5 Thln. Quecksilbercyanid und 2 Thln. Oxycyanid, $HgCy, HgO$, bei Gegenwart einer genügenden Menge Wasser, um in der Kälte alles angewendete Quecksilbercyanid zu lösen. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz als eine krystallinische Masse aus. Es ist wie das vorige mit explosiven Eigenschaften begabt. Beim Lösen in verdünnter Salzsäure erhielt man $+0{,}1$ cal bei 20°, und hieraus ergiebt sich:

$2HgCy$ fest $+ HgO$ fest $= 3HgCy, HgO$ fest . . . . $+ 4{,}9$ cal.

(C. r. **93**. 271—74. [1.*] Aug.)

W. Luginin, Ueber die *Verbrennungswärmen des Heptans und des Hexahydrotoluols.* Das zur Untersuchung verwendete Heptan war aus einem amerikanischen Petroleum dargestellt und sorgfältig gereinigt; Siedep. 98,5—99,5°. Es ist ausserordentlich flüchtig, und bei seiner Verbrennung ist es schwierig zu vermeiden, dass geringe Spuren seiner Dämpfe von dem Sauerstoffstrom entführt werden. Diesem Umstand muss es jedenfalls zugeschrieben werden, dass bei den Versuchen die Gewichtszunahme der Kohlensäureabsorptionsapparate immer etwas grösser gefunden wurde, als dem Gewichtsverluste der Lampe, in welcher die Verbrennung erfolgte, entsprach. Die Differenz betrug übrigens nie mehr als $^1/_2$ p. c. Es wurde gefunden für:

C_7H_{16} flüssig + 22 O Gas = $7CO_2$ Gas + $8H_2O$ flüssig im Mittel ... 1 137 450 cal.

Berthelot fand für die Verbrennungswärmen der niederen Homologen des Heptans (bei gleichem Druck): Aethylenwasserstoff = 388 800 cal und Propylenwasserstoff: = 553 500 cal. Die Differenz beider beträgt 164 700 cal. Die Verbrennungswärme des Heptans muss, um hiermit vergleichbar gemacht zu werden, um 6000 bis 8000 cal vergrössert werden. Der so erhaltene Werth 1 145 000 cal für das gasförmige Heptan giebt 148 000 cal für CH_2; d. h. die Verbrennungswärme wird in dem Maasse kleiner, wie das Aequivalent zunimmt, was früheren Beobachtungen entspricht.

Das Hexahydrotoluol stammt aus dem kaukasischen Erdöl; sein Siedepunkt ist 101—102°; man erhielt für:

C_7H_{14} flüssig + 21 O Gas = $7CO_2$ Gas + $7H_2O$ flüssig im Mittel ... 1 095 030 cal.

Die aus der Differenz der Verbrennungswärmen des Propylens (507 300 cal) und des Aethylens (341 400 cal) berechnete Verbrennungswärme beträgt für CH_2: 166 000 cal, für das gasförmige Hexahydrotoluol aber nur 149 000 cal, übereinstimmend mit dem Vorigen.

Vergleicht man die Verbrennungswärme des Heptan C_7H_{16} und des Hexahydrotoluol C_7H_{14}, so ergiebt sich die Differenz 42 420 cal. Die Differenz zwischen den Verbrennungswärmen des Propylenwasserstoffs und des Propylens beträgt 46 200 cal. und zwischen dem Aethylenwasserstoff und dem Aethylen 47 400 cal. Alle diese Differenzen für 2H stehen einander sehr nahe, sind aber geringer, als die Verbrennungswärme von 2H. Demnach muss eine Wärmeentwickelung bei der Fixation von 2H auf die nichtgesättigten Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n} stattfinden, welche für das Hexahydrotoluol = 26 580 cal, für das Propylen 22 800 cal und für das Aethylen 21 600 cal beträgt. (C. r. **93.** 274—76. [1*] Aug.)

Sarrau und **Vieille,** Ueber die *Bildungswärme der explosiven Körper.* Die Untersuchungen von Berthelot haben gezeigt, wie wichtig für die theoretische Berechnung der Kraft eines Explosionsmittels die Bestimmung der durch seine Zersetzung entwickelte Wärme ist. Diese ist auch dasjenige Element, welches gestattet, die grösste Arbeit zu bestimmen, welche die Substanz theoretisch zu leisten vermag. Man kann die durch eine explosive Substanz entwickelte Wärme auf experimentellem Wege bestimmen, indem man die Reaction in einem Calorimeter vornimmt, aber das Resultat, welches man erhält, variirt im Allgemeinen nach Maassgabe der Verschiedenheit der möglichen Reaction. In der That hängt die Natur und die Zusammensetzung der Explosionsproducte von den Bedingungen ab, unter welchen sie entstehen, wie dies die Vff. für Schiessbaumwolle und Kaliumpikrat dargethan haben; und diese Verschiedenheit zeigen auch selbst diejenigen explosiven Substanzen, welche hinreichende Mengen Sauerstoff für die vollständige Verbrennung der übrigen Elemente enthalten. Einer jeden Zersetzung entspricht nun ein besonderer Werth für die dabei auftretende Wärme, und in gewissen Fällen gestattet auch die Grösse des bei der Explosion entwickelten Druckes nicht die Messung im Calorimeter unter den für die Genauigkeit der Resultate nöthigen Bedingungen vorzunehmen.

Man kann nun aber die Zersetzungswärme auch aus der Bildungswärme berechnen. Denn wenn eine explosive Substanz sich zersetzt, so ist die Zersetzungswärme gleich dem Ueberschuss der Bildungswärme der Producte über die Bildungswärme der explosiven Substanz. Die Vff. haben deshalb die Bildungswärmen der wichtigsten Explosionsmittel bestimmt. Es genügt, zu diesem Zweck unter wohl bekannten Bedingungen zu kennen: 1. die Wärme, welche durch die Zersetzung der Substanz entwickelt wird, 2. die Zusammensetzung der Reactionsproducte. Bezeichnet man mit q die entwickelte Wärme, mit q_1 die Bildungswärme der erhaltenen Producte und mit q_0 die Bildungswärme des Explosionsmittels, so hat man

$$q = q_1 - q_0, \text{ woraus folgt: } q_0 = q_1 - q.$$

Die Endproducte bestehen im Allgemeinen aus Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser, deren Bildungswärmen genau bekannt sind. In gewissen Fällen ist die Reaction *verwickelter:* um Ungenauigkeiten sowohl bei der Analyse der Producte, als auch für die

Bestimmung ihrer Bildungswärmen zu verhüten, genügt es, dieselben unter Zusatz von überschüssigem Sauerstoff zu verbrennen. Die Verbrennung erfolgte in einer innen mit Platin ausgekleideten eisernen Röhre von 300 ccm Inhalt, welche mit einem Hahn versehen war und in das Calorimeter, das 1,800 kg Wasser enthielt, getaucht werden konnte. Die Bildungswärmen der Producte wurden auf $+15^0$ bezogen und die Reaction für normalen Druck berechnet.

1. *Bildung des Nitroglycerins*, $C_6H_5(NO_4)_3O_6 = 227$ g. Die Zersetzungswärme in der calorimetrischen Röhre wurde gleich 1600 cal per Kilogramm oder 363,2 per Aequivalent gefunden. Die Formel der Zersetzungsproducte unter den Versuchsbedingungen ist:

$$6CO_2 + 5HO + 3N + O.$$

Hieraus berechnet sich für 1 Aequivalent:

Bildungswärme der Producte	$q_1 = 454,5$
Zersetzungswärme (unter constantem Drucke)	$q = 360,5$
Bildungswärme von 1 Aeq. Nitroglycerin	$q_0 = 94,0$.

Aus der Verbrennungswärme des Glycerins nach Luginin, verbunden mit den Messungen von Berthelot über die Bildung der Salpetersäure und über ihre Einwirkung auf das Glycerin berechnet sich 96.

2. *Nitromannit*, $C_{12}H_8(NO_4)_6O_{12} = 452$ g. Die Zersetzungswärme für constantes Volum wurde gefunden für 1 kg: 1512,0 also für 1 Aeq. 683,3. Die Formel der Zersetzungsproducte ist:

$$12CO_2 + 8HO + 3N + 4O.$$

Bildungswärme der Producte	$q_1 = 840,0$
Zersetzungswärme (für constanten Druck)	$q = 678,5$
Bildungswärme von 1 Aeq. Nitromannit	$q_0 = 161,5$.

3. *Schiessbaumwolle*, $C_{48}H_{29}N_{11}O_{84} = 1143$ g. Diese Substanz giebt im geschlossenen Gefässe verschiedene Reactionen, welche vom Drucke abhängen; für die calorimetrische Probe wurde diejenige Zersetzung gewählt, welche einer Ladung von 0,023 Dichte entspricht und die Zersetzungsproducte

$$30CO + 18CO_2 + 11H + 11N + 18HO$$

liefert. Man fand unter diesen Bedingungen die Zersetzungswärme (unter constantem Volum) für 1 kg 1070,7 für 1 Aeq. 1223,8.

Bildungswärme der Producte	$q_1 = 1843,3$
Zersetzungswärme (unter constantem Druck)	$q = 1203,8$
Bildungswärme für 1 Aeq. Schiessbaumwolle	$q_0 = 639,5$.

4. *Pikrinsaures Kali*, $C_{12}H_2K(NO_4)_3O_2 = 267$ g. Da dieser Körper sich je nach den Umständen ganz verschieden zersetzt, so haben ihn die Vff. mit Sauerstoff verbrannt. Sie überzeugten sich, dass die Verbrennung eine vollkommene war und der Formel

$$10CO_2 + KOHO,2CO_2 + HO + 3N$$

entspricht. Man fand unter diesen Bedingungen die Verbrennungswärme (unter constantem Volum) für 1 kg 2329,0 und für 1 Aeq. 621,8.

Bildungswärme der Producte	$q_1 = 737,2$
Verbrennungswärme (unter constantem Drucke)	$q = 619,7$
Bildungswärme von 1 Aeq. pikrinsaurem Kali	$q_0 = 117,5$.

Hieraus folgt, dass die Reaction eines jeden der drei Aequivalente Salpetersäure, welche bei der Bildung der Pikrinsäure von dem Phenol fixirt werden, +34 cal entwickelt, ein Werth, der dem von Berthelot für die Bildung der Nitrobenzole beobachteten (+36 cal) sehr nahe steht.

5. *Pikrinsaures Ammoniak*, $C_{12}H_2(NH_4)(NO_4)_3O_2 = 246$ g. Dies wurde wie die vorhergehende Substanz mit Sauerstoff verbrannt. Die Resultate sind unter constantem Volum für 1 kg 2818,0 und für 1 Aeq. 693,2.

Bildungswärme der Producte	$q_1 = 771,0$
Verbrennungswärme (unter constantem Druck)	$q = 690,9$
Bildungswärme von 1 Aeq. pikrinsaurem Ammoniak	$q_0 = 80,1$.

(C. r. **93**. 213—15 und 269—71. [25.*] Juli und [1.*] August.)

P. Sabatier, Thermische Untersuchungen über die *Chloride des Eisens.* 1. *Eisenchlorür.* Das Eisenchlorür ist in Salzsäure weniger löslich als in Wasser; wenn man in eine gesättigte wässerige Lösung des Salzes einen Strom von Chlorwasserstoffgas einleitet, so scheiden sich Krystalle aus. Diese lassen sich auch leicht in der Weise erhalten, dass man wasserfreies Eisenchlorür in heisser concentrirter Salzsäure löst und die Lösung der Abkühlung überlässt; es scheiden sich dann feine, durchsichtige, blassgrüne Nadeln von der Zusammensetzung FeCl, 2 HO aus. Die weisse Verbindung, welche man erhält, wenn man gewöhnliches krystallisirtes Eisenchlorür, FeCl, 4 HO, im Vacuum verwittern lässt, haben die gleiche Zusammensetzung. Der Vf. hat die Lösungswärme der beiden Hydrate gemessen. Die Krystalle FeCl, 2 HO (1 Aeq. auf 500 H_2O_2 bei 20°) geben im Mittel +4,36 cal. Mit dem verwitterten Salze wurden +4,29 cal erhalten. Das gewöhnliche Chlorür FeCl, 4 HO entwickelt beim Lösen (1 Aeq. in 300 H_2O_2 bei 17,5°) +1,66 cal. Thomsen fand bei einer etwas niedrigeren Temperatur +1,4 cal. Hier berechnen sich die Hydratationswärmen wie folgt:

FeCl wasserfrei + 2 HO = FeCl, 2 HO Wasser fest	+3,46 cal
für 1 Aeq. Wasser	+1,73 „
FeCl, 2 HO + 2 HO = FeCl, 4 HO Wasser fest	+1,26 „
für 1 Aeq. Wasser	+0,63 „.

Der Energieverlust für die erste Stufe der Hydratation ist beträchtlich grösser, als für die zweite.

2. *Eisenchlorid.* Das Eisenchlorid bildet zwei Hydrate. Das eine, $FeCl_3$, 12 HO, entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten lässt; es bildet citronengelbe, harte, zerfliessliche Krystalle. Diese zerfliessen im Vacuum zu einer braunen Flüssigkeit, aus welcher sich zuletzt voluminöse, dunkelrothe, äusserst leicht zerfliessliche Krystalle, Fe_2Cl_3, 5 HO, abscheiden. Das letztere Hydrat entwickelt beim Lösen (1 Aeq. in 1200 H_2O_2 bei 18°) im Mittel: +21,0 cal. Das erste Hydrat mit 12 HO dagegen (1 Aeq. in 1200 H_2O_2 bei 20,8° im Mittel: +5,64 cal. Da die Lösungswärme des wasserfreien Eisenchlorides bekannt ist (+31,7 cal), so lassen sich hieraus die Hydratationswärmen wie folgt berechnen:

Fe_2Cl_3 wasserfrei + 5 HO = Fe_2Cl_3, 5 HO Wasser fest	+ 7,1 cal
für 1 Aeq. Wasser	+ 1,42 „
Fe_2Cl_3, 5 HO + 7 HO = Fe_2Cl_3, 12 HO Wasser fest	+10,36 „
für 1 Aeq. Wasser	+ 1,48 „.

Hiernach ist die für die beiden Stadien entwickelte Wärmemenge nahezu gleich.

3. *Chlorhydrat des Eisenchlorides.* Wenn man über die Krystalle Fe_2Cl_3, 5 HO einen Strom von trocknem Salzsäuregas leitet, so wird dieses unter Wärmeentwickelung absorbirt; die Masse zerfliesst zu einer homogenen braunen Flüssigkeit, welche zuletzt, wenn die Sättigung vollendet ist, grünlichgelb wird. In einer Kältemischung scheiden sich aus dieser Flüssigkeit durchsichtige, gelbe, rechtwinklige Blättchen ab, welche bei gewöhnlicher Temperatur zerfliessen. Sie sind das Chlorhydrat des Eisenchlorides. Die Flüssigkeit giebt, wenn man sie unter einer Glocke neben Kali stehen lässt, ihre Salzsäure vollständig ab und erstarrt zu einer krystallinischen Masse von Fe_2Cl_3, 5 HO. (C. r. **93**. 56—58. [11.*] Juli.)

André, Thermische Untersuchungen über die *Oxychloride des Strontiums und Bariums.* Krystallisirtes Strontiumoxychlorid wurde erhalten, indem man eine concentrirte Lösung von Chlorstrontium mit Strontianhydrat zum Sieden erhitzte. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Abkühlen perlmutterglänzende Blättchen von der Formel SrCl, SrO, 9 HO ab, welche durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt werden. Die Lösungswärme derselben in Salzsäure (SrCl, SrO, 9 HO + HCl verdünnt) wurde gleich +8,36 cal gefunden, und hiernach berechnet sich die Bildungswärme:

SrCl + SrO + 9 HO (flüssig)	+24,44 cal
SrCl + SrO + 9 HO (fest)	+18,01 „
SrCl, 6 HO + SrO, 10 HO = SrCl, SrO, 9 HO + 7 HO	+ 5,84 „.

Im Vacuum verliert die Verbindung 34,19 p. c. Wasser und geht in SrCl, SrO, HO über. Die Bildungswärme dieses Salzes ist:

SrCl fest + SrO fest + HO flüssig	+13,14 cal
SrCl + SrO + HO fest	+12,425 „
SrCl + SrO, HO = SrCl, SrO, HO	+ 5,24 „.

Ein krystallinisches Bariumoxychlorid wurde erhalten, indem man in einem Ballon 500 g Wasser, 200 g krystallisirtes Chlorbarium und 60 g Barythydrat zum Sieden erhitzte. Aus der filtrirten Lösung schieden sich beim Abkühlen perlmutterglänzende Blättchen ab, welche die Flüssigkeit fast ganz erfüllten. Die Zusammensetzung derselben ist: $BaCl, BaO, 8HO + \frac{1}{10}(BaO, 10HO)$. Vf. vermag nicht zu entscheiden, ob die Krystalle eine wirkliche chemische Verbindung, welche 10 BaCl auf 11 BaO enthalten, oder ein blosses Gemenge von Oxychlorid mit Barythydrat ist. Die thermischen Resultate wurden für $BaCl, BaO, 8HO$ berechnet. Die Lösungswärme in verdünnter Salzsäure betrug +9,84 cal. Hieraus berechnet sich:

BaCl wasserfrei + BaO wasserfrei + 8 HO flüssig	+18,81 cal
BaCl wasserfrei + BaO wasserfrei + 8 HO flüssig	+13,09 „
$BaCl, 2HO + BaO, 10HO = BaCl, BaO, 8HO + 4HO$	+ 3,01 „.

Die Bildungswärme des Strontiumoxychlorides übertrifft also die des Bariumoxychlorides beträchtlich. (C. r. **93.** 58—61. [11.*] Juli.)

H. Schröder, Untersuchungen über die *Dichtigkeit und die Volumconstitution einiger essigsaurer Salze.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1607—16. 25. [8.] Juli. Carlsruhe.)

Otto Pettersson, Methoden und Untersuchungen der *physikalischen Chemie.* 1. Bestimmung der spec. Wärme von Flüssigkeiten. 2. Spec. Wärme des Quecksilbers zwischen 0° und +5°. 3. Veränderlichkeit der spec. Wärme des Quecksilbers mit der Temperatur. 4. Methode zur Bestimmung der latenten Schmelzwärme der Körper. 5. Methode zur Bestimmung der Ausdehnung der Körper beim Erwärmen und Schmelzen. (Journ. prakt. Chem. **24.** 129—68. 27. Juli.)

G. Lemoine, *Theorie der Dissociation.* (C. r. **93.** 265—68 und 312—15. [1*.] und [8*] Aug.)

R. B. Warder, *Relation zwischen Temperatur und chemischer Reaction.* Die Geschwindigkeit der Reaction:

$$C_2H_5.O.C_2H_3O + NaOH = NaC_2H_3O_2 + C_2H_5OH$$

in verdünnten wässerigen Lösungen wurde bei Temperaturen zwischen 3,6 und 37,7° beobachtet. Die erhaltenen Zahlen ergaben eine Curve, welche der gleichseitigen Hyperbel:

$$(7,5 + a)(62,5^\circ - t) = 521,4$$

entspricht, wo t die Temperatur ist und a die Zahl von Grammäquivalenten pro Liter ausdrückt, welche (nach der Theorie der Massenwirkung) in einer Lösung von normaler Stärke auf jedes andere per Minute wirkt. (Amer. Chem. Journ. **3.** 203—4. Juni.)

Berthelot, Ueber den *Chlorwasserstoffäther des Glykols.* Der Glykoläther verbindet sich leicht direct mit Säuren, und zwar leichter als der Glykol oder die einfachen Aether der einatomigen Alkohole, was sich den Principien der Thermochemie gemäss leicht erklärt. Denn bei der Verbindung des flüssigen Glykoläthers mit einer Säure oder mit einem anderen Körper werden + 18,9 cal mehr Wärme entwickelt als bei der Verbindung des Glykols, jene muss sich daher leichter und schneller vollziehen als diese. Die grössere Verbindungsfähigkeit des Glykoläthers im Vergleich mit dem sogenannten einfachen Aether lässt sich auf eine andere Ursache zurückführen: die Verbindung des ersteren mit einer Säure repräsentirt eine einfache und directe chemische Reaction, während der Aethyläther, wenn er sich mit einer Säure verbinden soll, erst eine Spaltung erleiden muss, wobei fast ebenso viel Wärme verbraucht, als bei der Verbindung frei wird (nach Berthelot's Messungen). Hiernach kann der Glykoläther in gewisser Beziehung mit den eigentlichen Basen verglichen werden, wie es auch Würtz bereits vorgeschlagen hat. Diese Analogie ist besonders in Bezug auf die Reaction des Glykoläthers auf Salzsäure frappant. Wie Würtz gezeigt hat, vollzieht sich diese direct und nach gleichen Volumen (beide Körper gasförmig), wobei ein flüssiges Chlorhydrat entsteht, welches sich condensirt. Der Versuch erinnert an die Synthese des Chlorammoniums. Er wurde bei 21° ausgeführt, indem man gleiche Volume beider Gase (1 Liter) in ein mit einer Kühlschlange versehenes und in das Calorimeter getauchtes Glasgefäss treten liess. Die Gasströme wurden so geregelt, dass sich alles vollständig condensirte. Diese Reaction:

$$C_4H_4O_2 \text{ Gas} + HCl \text{ Gas} = C_4H_5ClO_2 \text{ flüssig, entwickelt} \ldots. + 36,0 \text{ cal.}$$

Das Resultat wurde durch eine andere indirecte, weiter unten zu erwähnende Methode, welche etwas weniger genau ist, controlirt, wobei man + 36,1 cal erhielt.

Die Bildungswärme dieses Chlorwasserstoffäthers des Glykols kann mit der des Aethylchlorids und Aethylens verglichen werden:

$$C_4H_4 + HCl + C_4H_5Cl \text{ flüssig, entwickelt} \ldots. + 38,4 \text{ cal.}$$

Aber diese letztere Reaction erfolgt nicht unmittelbar; die Differenz rührt wahrscheinlich daher, dass der Glykoläther in seiner Eigenschaft als oxydirter Körper zuerst mit der Salzsäure ein erstes Chlorhydrat, analog den Hydraten und Alkoholaten der Chlorwasserstoffsäure bildet, welches sich dann erst in das Endproduct umwandelt, während beim Aethylen ein ähnliches Verhalten nicht möglich ist. Wie dem auch sei, so verdienen beide Ziffern verglichen zu werden mit der Bildungswärme des Chlorammoniums:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \text{ fest, entw.} \ldots\ldots + 42{,}5 \text{ cal,}$$

wobei zu erwägen ist, dass die Zahl 36,0 noch um die Erstarrungswärme des salzsauren Glykols vermehrt werden muss.

Man kann die Vergleichung auch noch auf den flüssigen Zustand ausdehnen. In der That wurde, wie alsbald gezeigt wird, gefunden:

$$C_4H_4O_2 \text{ sehr verdünnt} + HCl \text{ sehr verdünnt} = C_4H_5ClO_2 \text{ gelöst} \ldots\ldots + 12{,}4 \text{ cal.}$$

Bei der Bildung des Chlorammoniums unter denselben Umständen entwickeln sich + 12,4 cal. Die beiden Bildungswärmen sind also sowohl in gelöstem, als auch in wasserfreiem Zustande der beiden Körper vergleichbar.

Die Einwirkung der verdünnten Chlorwasserstoffsäure auf den gelösten Glykoläther ist von einigen beachtenswerthen Umständen begleitet. In der That geht sie nicht nur zwischen den wasserfreien Körpern von statten, wie bereits oben gesagt wurde, sondern auch wenn die Körper gelöst und mit einer grossen Menge Wasser verdünnt sind, im Gegensatz zu der Einwirkung der Salzsäure auf den gewöhnlichen Alkohol. Wenn man 1 Aeq. der beiden Componenten je in 2 l Wasser löst und die Lösungen miteinander mischt, so entwickelt sich in den ersten Secunden eine sehr geringe Menge Wärme, dass man annehmen könnte, es finde keine Verbindung statt. Allein die Wärmeentwickelung nimmt allmählich zu und dauert etwa eine halbe Stunde, woraus hervorgeht, dass eine Verbindung eingetreten ist. Die Menge der hierbei entwickelten Wärme wurde auf die gewöhnliche Weise berechnet, obgleich die Fehlergrenzen grösser sind, als bei einer augenblicklichen Reaction. Es wurden unter diesen Bedingungen + 13,4 cal. gefunden für eine Reaction zwischen gleichen Aequivalenten. Die Wärme variirt übrigens mit der Verdünnung, indem man mit 10fach verdünnter Flüssigkeit nur + 12,4 cal. (s. o.) erhielt.

Die Bildung des salzsauren Glykols, selbst bei Gegenwart von viel Wasser giebt Aufschluss über gewisse merkwürdige Reactionen zwischen dem Glykoläther und den Metallchloriden, welche von Würtz beobachtet wurden. Denn vorausgesetzt, dass ein Metallchlorid durch Wasser eine geringe Zersetzung erleidet, so wird sich auch die dabei frei werdende Salzsäure mit dem Glykoläther vereinigen, woraus verschiedene Gleichgewichte entstehen, welche durch die Bildungswärme der metallischen Chloride und Oxychloride und durch den Dissociationsgrad der Hydrate und Oxychloride durch Wasser geregelt werden. Man kann deshalb eine mehr oder weniger weit gehende Verdrängung des Metalloxydes durch Glykoläther erhalten, ganz so wie bei Anwendung einer wirklichen Base. In der Kälte und bei verdünnten Lösungen finden diese Verdrängungen mit den mit den eigentlichen alkalischen Basen nicht statt, letztere zersetzen im Gegentheil den salzsauren Glykol. Selbst mit Chlormagnesium (1 Aeq. = 47,5 g gelöst in 2 l) tritt in der Kälte keine Reaction ein, wohl aber in der Wärme und mit concentrirten Flüssigkeiten, infolge der Bildung von Oxychloriden und der Dissociation des Salzes. Das verdünnte Chlorammonium wird ebenfalls in der Kälte in wahrnehmbarer Weise nicht zersetzt.

Die Neigung des Glykoläthers, sich unmittelbar mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu verbinden, erstreckt sich ohne Zweifel auch auf die anderen Wasserstoffsäuren, nicht aber auf die organischen. Verdünnte Essigsäure z. B., mit einer wässerigen Lösung von Glykoläther zusammengebracht, giebt keinen wahrnehmbaren thermischen Effect, und die alkalimetrische Prüfung, mit der geeigneten Vorsicht ausgeführt, zeigt, dass selbst nach Ablauf von 24 Stunden keine Einwirkung stattfindet. Hieraus folgt, dass der Glykoläther doch nicht ganz mit den eigentlichen Basen in Parallele gestellt werden darf.

Vf. bespricht schliesslich die Bildung der Chlorwasserstoffäther des Glykols aus dem Glykol selbst, um diese mit der der Chlorwasserstoffäther der einatomigen Alkohole zu vergleichen. Zuvörderst ist hier zu erwähnen, dass der chlorwasserstoffsaure Glykol sich nicht, oder wenigstens nicht unmittelbar aus Glykol und verdünnter Salzsäure darstellen lässt, denn das Gemenge beider Lösungen (1 Aeq. jedes Körpers in 2 l) giebt keinen wahrnehmbaren thermischen Effect. Die Bildungswärme des einfachen salzsauren Glykols ist auf Grund der gegebenen Daten leicht zu berechnen:

$$C_4 \text{ (Diamant)} + H_5 + Cl + O_2 = C_4H_5ClO_2 \text{ flüssig, entwickelt} \ldots\ldots + 81{,}8 \text{ cal}$$
$$C_4 \text{ (Diamant)} + H_5 + Cl + O_2 + C_4H_5ClO_2 \text{ gelöst, entwickelt} \ldots\ldots + 83{,}1 \text{ cal.}$$

Hieraus leitet sich aber ab:

$C_4H_6O_4$ flüssig + HCl Gas = $C_4H_5ClO_2$ flüssig + H_2O_2 flüssig .... + 17,1 cal.

Während die Bildungswärme des Aethylchlorids:

$C_4H_6O_2$ flüssig + HCl Gas = C_4H_5Cl flüssig + H_2O_2 flüssig, entwickelt .... + 21,0 cal. Mit Methylalkohol erhält man + 11,9 cal für die Bildung des gasförmigen Methylchlorids. Man sieht hieraus, dass die Bildungswärme des salzsauren Glykols aus Glykol vergleichbar mit der der Aether der einatomigen Alkohole ist. Wenn alle Körper gelöst sind; so wird sie gleich: — 0,6, d. h. vergleichbar mit der der Aether anderer Säuren.

Der salzsaure Glykol kann auch in mehr als einer Hinsicht als ein wirklicher Alkohol angesehen werden, der durch Substitution von Chlor modificirt ist. Diese Entstehung würde folgender Gleichung entsprechen:

$C_4H_6O_2$ flüssig + Cl_2 = $C_4H_5ClO_2$ flüssig + HCl Gas, entwickelt .... + 33,3 cal.

Ein Werth von derselben Ordnung wie der für die Umwandlung des Methans in Methylchlorid (= 32,0) aber geringer als der dem Aethylchlorid entsprechende (+ 54,8 cal). Endlich giebt Vf. noch die wohlbekannte Bildung des salzsauren Glykols mittels unterchloriger Säure:

C_4H_4 + $HClO_2$ verdünnt = $C_4H_5ClO_5$ verdünnt, entwickelt .... + 66,6 cal

und die des Glykols durch Wasserstoffsuperoxyd:

C_4H_4 + H_2O_4 = $C_4H_6O_4$ verdünnt, entwickelt .... + 105,1 cal,

eine mehr als doppelt so grosse Menge, als die, welche bei der umgekehrten Reaction $C_2H_4O_2$ — H_2O = C_2H_3 (Umwandlung von Methylalkohol in Methyl) absorbirt wird. Allein diese letztere Reaction findet nicht direct statt. (C. r. **93**. 185—190. [25.*] Juli.)

Berthelot, Thermische Untersuchungen über den *Glykoläther und die Aethylenoxyde.* 1. *Verbrennungswärme.* Das Aethylenoxyd, welches bei 13,5° siedet, eignet sich sehr gut für die Bestimmung seiner Verbrennungswärme durch Detonation. Man fand für constantes Volum:

$C_4H_4O_2$ Gas + O_{10} = $2C_2O_4$ + $2H_2O_2$ flüssig . . .	+307,5 cal
Oder für constanten Druck	+308,4 „

Der Glykoläther würde +302,3 cal geben. In der That beträgt die Verdampfungswärme des Glykoläthers $C_4H_4O_2$: 6,1 cal, die Lösungswärme bei 13° in 160 Thln. Wasser: +1,5 cal.

2. *Bildungswärme aus den Elementen.* Aus obigen Zahlen ergiebt sich:

C_4 (Diamant) + H_4 + O_2 = $C_4H_4O_2$ Gas	+17,7 cal
$C_4H_4O_2$ flüssig	+23,8 „
$C_4H_4O_2$ in Wasser gelöst	+25,3 „.

3. *Bildung des Glykoläthers aus Aethylen.* Die Wärme, welche bei der Umwandlung von Aethylen in Glykoläther frei wird nach der Gleichung C_4H_4 + O_2 = $C_4H_4O_2$ Gas, ist gleich +33 cal. Allein diese Reaction findet nicht direct statt, sondern nur durch Vermittelung von Brom, wobei zuerst Aethylenbromid entsteht, welches sich dann in das Oxyd verwandelt. Die directe Oxydation des Aethylens durch Chromsäure z. B. liefert dagegen Aldehyd. Der Vf. wird zugleich auf die Vergleichung zwischen dem Glykoläther und dem Aldehyd zurückkommen und bemerkt hier nur, dass die durch die Umwandlung des Aethylens in Glykoläther entwickelte Wärme ungefähr die Mitte der Bildungswärme des gasförmigen Aldehyds aus denselben Componenten (+65,9) ist. Wahrscheinlich entsteht auch deshalb kein Glykoläther, sondern vielmehr der mit ihm isomere Aldehyd, weil dessen Bildungswärme die des ersteren überwiegt. Vergleicht man die Bildung des Glykoläthers mit derjenigen der Aether einatomiger Alkohole, indem man letztere als Oxyde auffasst, so hat man für das Dimethyl:

$(C_2H_3)_2$ + O_2 = $(C_2H_3O)_2$ . . . . . +44,1 cal,

ein Werth von derselben Ordnung, wie jener, welcher indess keiner wirklichen Reaction entspricht, da das Dimethyl selbst auf indirectem Wege nicht in Methyläther übergeht. Bei der Umwandlung des Dimethyls in Alkohol C_4H_6 + O_2 = $C_4H_6O_2$ Gas würden sich +55,0 cal entwickeln. Diese Bildung ist zwar realisirbar, aber auf indirectem Wege, und es entwickelt sich hierbei eine Wärmemenge, welche der bei der Bildung des Wasserdampfes frei werdenden (+59) sehr nahe kommt. Allein die Function des Productes (Alkohol) ist nicht genau dieselbe, wie die des Glykoläthers, indem der gewöhnliche Alkohol *eine gesättigte Verbindung* ist, welche keine directen Additionen eingeht, während

der Glykoläther zu den ungesättigten Körpern gehört und sich durch einfache Addition noch mit anderen Körpern verbinden kann, ebenso wie das Aethylen, aus dem er entstanden ist.

4. *Umwandlung des Glykoläthers in Glykol durch Hydratation.* Diese gelingt, wie bekannt, leicht unter dem Einflusse der Zeit und der Wärme. Die Wärme, welche sich hierbei entwickelt, ist beträchtlich, sie lässt sich aus den vom Vf. früher erhaltenen Resultaten in Verbindung mit den durch LUGININ über die Verbrennungswärme des Glykols erhaltenen leicht berechnen. Letzterer giebt bei seiner Bildung aus den Elementen:

$$C_4 \text{ (Diamant)} + H_6 + O_4 = C_4H_6O_4 \text{ flüssig} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +111{,}7 \text{ cal.}$$

Weiter hat der Vf. die Lösungswärme des Glykols bestimmt und bei 19,5° für 1 Thl. Glykol und 90 Thle. Wasser im Mittel +1,73 cal gefunden. Hiernach erhält man für die Umwandlung des Glykoläthers in Glykol:

$$C_4H_4O_2 \text{ flüssig} + H_2O_2 \text{ flüssig} = C_4H_6O_4 \text{ flüssig } 111{,}7 - 22{,}8 + 69 \text{ cal} = 18{,}9 \text{ cal},$$

oder wenn alle Körper gelöst sind: +19,1 cal. Dieser Werth ist beträchtlich und von derselben Grössenordnung wie der für die Hydratation der wasserfreien Schwefelsäure und des Baryts, bezogen auf das gleiche Gewicht Wasser:

$$S_2O_6 \text{ fest} + H_2O_2 \text{ flüssig} = S_2O_8H_2 \text{ flüssig} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +20{,}4 \text{ cal}$$
$$2\,BaO \text{ fest} + H_2O_2 \text{ flüssig} = 2(BaO, HO) \text{ fest} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +17{,}6 \text{ „ .}$$

Vergleicht man die Hydratation des Glykoläthers mit der anderer organischer Verbindungen, so bietet sich als nächster Vergleich die Umwandlung des Aethylens in Alkohol dar. Um die Zahlen vergleichbar zu machen, muss man sie für Aethylengas berechnen:

$$C_4H_4 \text{ Gas} + H_2O_2 \text{ flüssig} = C_4H_6O_2 \text{ flüssig} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +16{,}9 \text{ cal}$$
$$C_4H_4O_2 \text{ Gas} + H_2O_2 \text{ flüssig} = C_4H_6O_4 \text{ flüssig} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +25{,}0 \text{ „ .}$$

Man sieht, dass die Hydratationswärme des Glykoläthers die des Aethylens beträchtlich überschreitet. Dem entsprechend geht auch die erste Metamorphose leichter von statten als die zweite. Will man den Vergleich auf die indirecte Umwandlung des gewöhnlichen Aethers in Alkohol ausdehnen, so erhält man:

$$C_4H_4(C_4H_6O_2) \text{ Gas} + H_2O_2 \text{ flüssig} = 2\,C_4H_6O_2 \text{ flüssig} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +7{,}0,$$

eine weit geringere Menge, als die bei der Hydratation des Glykoläthers entwickelte. Hierbei sind auch zwei Arbeiten zu leisten, indem zunächst das Aethermolekül gespalten werden muss, was bei dem Glykoläther nicht der Fall ist. Mit gewöhnlichem flüssigem Aether ist die Wärmeentwickelung fast gleich Null: +0,3. Dem entsprechend verlangt auch die Umwandlung des gewöhnlichen Aethers in Alkohol eine Hülfsenergie.

5. *Einwirkung der Wärme auf den Glykoläther.* Wird dieses Gas eine halbe Stunde lang bei Rothglühhitze erhalten, so spaltet es sich unter Verdoppelung eines Volums in gleiche Volume Kohlenoxyd und Methan:

$$C_4H_4O_2 = C_2O_2 + C_2H_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +26{,}2 \text{ cal.}$$

6. *Relationen zwischen dem Glykoläther und dem Aldehyd.* Diese beiden Körper bieten einen der bemerkenswerthesten Fälle von Isomerie dar, indem sie aus denselben Elementen und in demselben Condensationsverhältnisse entstehen und dennoch eine verschiedene chemische Function haben. Im Allgemeinen nimmt der Energieverlust zu, wenn man von einem Kohlenwasserstoffe zu einem Alkohol oder einem Aether, welche durch Addition oder Substitution der Wasserelemente entstehen, übergeht; die Zunahme erfolgt rasch, wenn Oxydationserscheinungen mit ins Spiel treten, wodurch Aldehyde und Säuren entstehen. Es würde leicht sein, die Werthe zu berechnen, durch welche diese Reactionen charakterisirt sind; allein da sich dieselben von einer Reihe zur anderen ändern, so zieht es Vf. vor, niemals auf das Zeichen und den Grössenwerth der Erscheinung einzugehen. Der Energieverlust bei der Bildung aus den Elementen muss für den Aldehyd grösser sein, als für den Glykoläther, was durch den Versuch bestätigt wird, indem die Verbrennungswärme des letzteren grösser als die des ersteren ist. Man hat:

$$C_4 \text{ (Diamant)} + H_4 + O_2 = C_4H_4O_2 \text{ (gasförmiger Glykoläther)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +17{,}7$$
$$C_4 \text{ (Diamant)} + H_4 + O_2 = C_4H_4O_2 \text{ (gasförmiger Aldehyd)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad +50{,}5 \text{ .}$$

Der Glykoläther enthält hiernach eine beträchtlich grössere Menge von Energie als der Aldehyd, woraus sich auch das Verhalten des ersteren erklärt: seine ausserordentliche Fähigkeit, sich zu polymerisiren, constatirt durch die Bildung von Aldol und dessen Derivaten, seine Fähigkeit, sich direct mit Wasser und Säuren zu verbinden, selbst bei

gewöhnlicher Temperatur (Chlorhydrat des Aethylenoxydes). Bei der Umwandlung des Glykoläthers in Aldehyd würden sich +32,8 cal entwickeln müssen, eine Umwandlung, welche von einer Functionsänderung ohne Aenderung der Condensation begleitet ist. In der That scheint diese isomere Transformation unter dem Einflusse von Wärme stattzufinden; sie erfolgt gleichfalls im status nascens, denn der Glykol giebt unter dem Einflusse von Chlorzink Aldehyd an Stelle von Glykoläther. Hieraus ergiebt sich, dass die Umwandlungen durch Hydratation oder Deshydratation bei Gegenwart von Metallchloriden und anderen Agentien keine zuverlässigen Anhaltspunkte für die Erforschung der Constitution darbieten. (C. r. **93.** 118—24. [18.*] Juli.)

Berthelot und **Vieille,** Ueber die *Bildungswärme des Kaliumperchlorates.* Diese wurde bestimmt, indem man das Kaliumperchlorat mit der genau äquivalenten Menge einer brennbaren, für sich explosiblen Masse mischte, z. B. mit Kalium- oder Ammoniumpikrat. Andererseits wurde letztere auch durch freien Sauerstoff verbrannt, und die Differenz zwischen den beiden Wärmemengen entspricht dann dem Ueberschusse der Wärme, welche durch den freien Sauerstoff, über diejenige, welche durch gebundenen Sauerstoff erzeugt wird, d. h. der Wärme, welche durch die Zersetzung des Kaliumperchlorates in freien Sauerstoff und Chlorkalium, sei es absorbirt oder gebunden wird. Bei jedem Versuche wurde das Chlorkalium bestimmt, wobei sich ergab, dass es bis auf $^1/_{200}$ genau der Wärme gleich kam, welche einer vollständigen Zersetzung des Perchlorates entspricht. Die Verbrennung des Pikrates dagegen, welche in einer Atmosphäre von Stickstoff ausgeführt wurde, erwies sich als unvollkommen, indem etwas freie Kohle übrig blieb und Kohlenoxyd unter den Verbrennungsproducten gefunden wurde. Aus diesem Grunde wurde die Verbrennung in einer Sauerstoffatmosphäre ausgeführt. Es wurden drei Reihen von Versuchen gemacht: mit Kaliumpikrat, mit Ammoniumpikrat und mit freier Pikrinsäure. Indess gaben nur die zwei ersten Reihen befriedigende Resultate.

Die Zahlen, welche man erhielt, indem man das Kaliumpikrat mit reinem Sauerstoffe verbrannte, differirten von denen, welche man durch Anwendung von Perchlorat erhielt, um 8,6 cal; für Ammoniumpikrat wurde eine Differenz von 6,5 cal gefunden. Die Vff. nahmen als Mittel —7,5 cal an, als Ausdruck für die Reaction

$$ClO_4K \text{ fest} = KCl \text{ fest} + O_4 \text{ Gas}.$$

Diese Zersetzung, bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, absorbirt also Wärme, während die Zersetzung des Kaliumchlorates +11,0 cal Wärme entwickelt. Die Bildungswärme des Kaliumperchlorates aus den Elementen lässt sich leicht berechnen, wenn man nach Thomsen annimmt, dass

$$K + Cl = KCl \text{ fest, entwickelt} \quad . \quad . \quad . \quad +105{,}0 \text{ cal},$$

es ergiebt sich dann:

$$Cl + O_4 + K = ClO_4 \text{ fest, entwickelt} \quad +112{,}5 \text{ cal}.$$

(C. r. **93.** 289—91. [8.*] Aug.)

Berthelot, *Specifische Wärmen und Verdünnungswärmen der Ueberchlorsäure.* Vf. macht noch einige Angaben über die Resultate, welche er bei seinen Versuchen über die Ueberchlorsäure erhalten hat. (C. r. **93.** 291—92. [8.*] Aug.)

J. L. Campbell, Ueber *Dufrenit* von Rockbridge County, Va. (Sill. Amer. Journ. [3.] **22.** 65—67. Juli.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

F. K. Otten, Chemische Untersuchung des *Wassers einiger Flüsse und Brunnen in Transkaukasien.* (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 548—53. 28. Juni.)

William Jago, Ueber die *organische Substanz im Seewasser.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 320—25; C.-Bl. 1881. 410.)

Dieulafait, Ueber die *Borsäure,* ihr Vorkommen in den Salzseen und in den natürlichen Salzquellen. 2. Abhandl. (vergl. **78.** 41). (C. r. **93.** 224—26. [25.*] Juli.)

Thermochemische Untersuchungen,

von

Carl von Than.

(Fortsetzung.)

Ohne die (siehe vorige Nummer) erwähnte Vorsichtsmaassregel kann durch die Druckdifferenzen während des Abhebens der Gefässchen eine derartige Volumänderung im Calorimeter eintreten, welche eine ganz genaue Messung vollständig vereitelt. Das Quecksilbergefässchen sowohl wie das Tischchen waren mit einem kleinen Glasgehäuse überdeckt, unter welchem ein Thermometer aufgestellt war. Zufolge der Aenderungen der äusseren Temperatur ist die Menge des in der Rohrspitze enthaltenen Quecksilbers etwas verschieden. Bei genauen Messungen muss man daher hier eine kleine Correction ausführen.

Der Thermostat *b* ist, wie schon erwähnt, nichts anderes als ein Calorimeter von sehr grossen Dimensionen. Derselbe besteht aus zwei in einander geschliffenen Theilen, welche von Greiner und Friedrichs in vorzüglicher Ausstattung hergestellt waren. Zwischen dem Schliffe der beiden Theile bei *d* war eine sehr dünne Schicht von Guttapercha (sogen. Gichtpapier) angebracht, welches bei vorsichtigem Erwärmen schmolz, wodurch ein sehr vollkommener luftdichter Schluss erzielt wurde. Sonst war derselbe in derselben Weise wie das Calorimeter mit im Vacuum ausgekochtem Quecksilber und Wasser angefüllt. In das innere Gefäss des so verbreiteten und in einem entsprechenden Gestelle befestigten Thermostaten gab man eine passende Menge concentrirter Kochsalzlösung und erzeugte in dem aufsteigenden dünnen Rohre des Thermostaten mittels der Wasserluftpumpe ein Vacuum. Während dieser Operation wurde im inneren Gefässe des Thermostaten eine mit einer Kältemischung gefüllte Eprouvette fortwährend auf und nieder bewegt und von Zeit zu Zeit die Kältemischung erneuert, wodurch das Wasser des äusseren Gefässes gefror. Das Vacuum begünstigt ausserordentlich das Gefrieren, welches sich in dieser Weise schon im Verlaufe von etwa 20 bis 30 Minuten eingestellt hat, obwohl der Thermostat beiläufig 2,5 l Wasser enthielt. Ausserdem erfolgt das Gefrieren im Vacuum nicht so plötzlich wie sonst, sondern so allmälig, dass man die Zersprengung des Gefässes gar nicht zu befürchten hat. Das aufsteigende, Quecksilber enthaltende Glasrohr des Thermostaten stand an dem Ende, welches aus dem Eisschranke hervorragte, mit Hülfe einer in Leinwand eingenähten Kautschukröhre mit einem kleinen Glasgefässe *f* in Verbindung. In diesem Glasgefässe endigte die Quecksilbersäule des Thermostaten. Das Glasgefäss war längs einer verticalen Millimeterscala verschiebbar, und konnte die Quecksilberkuppe mit Hülfe einer verstellbaren Nadel in bestimmte Höhen genau eingestellt werden. Auf diese Art war es sehr leicht, im Innern des Thermostaten immer denselben constanten Druck zu erhalten.

Der Eisschrank *e* bestand aus einem Kasten mit doppelten Wandungen aus weichem Holze. Der Hohlraum zwischen den Wänden war mit schlecht leitenden Hobelspänen ausgefüllt, während die ganze innere Oberfläche mit verlöthetem Zinkbleche wasserdicht verkleidet war. Oben und seitlich unten war der Kasten mit dicht schliessenden Thüren versehen, während durch seitliche Spalten, welche ebenfalls dicht verschlossen waren, die Röhren des Calorimeters und des Thermostaten hinausgeführt wurden. In diesem Schranke waren der Thermostat sammt dem Calorimeter in einem Gestelle aus hartem Holze unbeweglich aufgestellt. Das Wasser des schmelzenden Schnees wurde durch einen am Boden des Schrankes be-

findlichen Wasserverschluss *i* in ein darunter gestelltes Gefäss *h* abgeleitet. In dem Eisschranke wurde täglich gewöhnlicher unreiner Schnee in der Frühe nachgefüllt. Hat man hierbei dafür Sorge getragen, dass sich in dem Schnee keine Höhlen bilden, so schützt ein derartiger Eisschrank die Apparate vor dem Einflusse der umgebenden Temperatur in ganz vorzüglicher Weise.

Die Bunsen'sche Methode in ihrer ursprünglichen Form hat den Nachtheil, dass dieselbe eine grosse Menge chemisch reinen Schnees bedarf, und dass man mit derselben nur während einer sehr beschränkten Jahreszeit, nämlich während einiger Wintermonate, arbeiten kann. Der Uebelstand wegen der Beschaffung des vollkommen reinen Schnees lässt sich, wie Schuller und Wartha gezeigt haben, durch das einfache Mittel beseitigen, wenn man das Calorimeter in ein grosses, mit Wasser gefülltes Gefäss hineinstellt, an dessen Wandungen man eine Eisschicht erzeugt hat. Dieses Verfahren ist schon seiner Einfachheit wegen sehr werthvoll und wird in den meisten Fällen auch dem Zwecke entsprechen. Bei der Construction des oben beschriebenen Thermostaten war mein Zweck, nicht nur die Anwendung des reinen Schnees überflüssig zu machen, sondern ich beabsichtigte hauptsächlich, den Werth der Correctionen möglichst zu vermindern. Dies erstrebte ich namentlich deshalb, damit man bei der neuen Einrichtung auch geringere Wärmetönungen, die innerhalb einer Gasmasse stattfinden, noch mit Genauigkeit messen kann. Von wissenschaftlichem Standpunkte aus fand ich die Begründung eines solchen Verfahrens wichtig genug, um einige Mühe auf die Verwirklichung desselben zu verwenden. Eine derartige Verminderung der Correction zeigte sich um so nothwendiger, da man bei dem Studium der Wärmetönungen der Gase gezwungen ist, Calorimeter von grossen, namentlich hohen Dimensionen anzuwenden. Bei solchen ist die Quecksilbersäule nothwendiger Weise hoch, und unter dem Drucke derselben würde das Eis des Calorimeters fortwährend in solchem Grade schmelzen, dass der Correctionswerth desselben jedenfalls sehr gross, event. so gross wäre, dass er den ganzen zu beobachtenden Werth überschritte, namentlich wenn es sich um so geringe Wärmemengen handelte, welche z. B. bei der Messung der inneren Arbeit der Gase der Fall wäre.

Um zu zeigen, wie weit der Thermostat dem Zwecke entspricht, sei es mir erlaubt, aus meinem Beobachtungsjournale vom Jahre 1878 einige auf das Studium des Thermostaten bezügliche Angaben aus dem Monat April hier beizufügen.

V	*D*	*T*	*P*	*B*	*P* + *B*	*H*	*z*	*H* : *z*
1	14	15,4	596,1	757,0	1353,1	+2,34	123′	+0,0190
2	„	15,0	„	„	1353,1	+1,33	67′	+0,0198
3	15	15,0	„	758,6	1354,7	+1,21	60′	+0,0201
4	„	15,0	„	758,2	1354,3	+2,89	141′	+0,0205
5	„	14,6	591,1	757,1	1343,2	−2,32	144′	−0,0161
6	„	14,6	„	756,4	1347,5	−1,38	95′	−0,0145
7	16	15,0	593,7	753,7	1347,4	−0,15	215′	−0,0007
8	„	15,4	„	752,3	1346,0	−0,78	169′	−0,0046
9	17	15,6	„	753,7	1347,4	−0,99	343′	−0,0029
10	„	15,6	„	753,5	1347,5	−0,77	250′	−0,0031

In dieser Tabelle bedeutet *V* die fortlaufende Zahl der Versuche, *D* das Datum, *T* die Temperatur des Beobachtungszimmers, *P* die Höhe der Quecksilbersäule in Millimetern, welche auf dem Eise des Thermostaten lastete, *B* den Barometerstand in Millimetern, *P* + *B* den gesammten, auf dem Inhalte des Thermostaten lastenden Druck, *H* die Gesammtmenge des Quecksilbers in Milligrammen,

welche während z Minuten im Calorimeter eingesogen oder hinausgedrückt worden ist. Endlich bedeutet $H:z$ den Gang des Calorimeters, d. h. jene Quecksilbermenge in Milligrammen, welche während einer Minute aus dem Calorimeter ausgetreten oder in dasselbe eingetreten ist. Das $+$ Zeichen bezieht sich auf das Gefrieren, während das $-$ Zeichen das Schmelzen andeutet.

Auf das Abwägen der kleinen Quecksilbermengen wurde besondere Sorgfalt verwendet. Die Wägung wurde durch Beobachtung der Schwingungen an einer vorzüglichen Wage von Rüprecht ausgeführt. Im Interesse der Genauigkeit wurden auf der zweiten Schale der Wage kleine, den ersteren ganz gleich gestaltete und mit nahezu denselben Quecksilbermengen gefüllte Gefässchen als Tara verwendet.

Aus den Zahlen der letzten Columne ersieht man, dass der Gang des Calorimeters beinahe vollkommen constant bleibt, so lange der auf den Inhalt des Thermostaten lastende Druck derselbe ist. Durch die Erhöhung dieser Quecksilbersäule erniedrigen wir den Schmelzpunkt des Eises im Thermostaten, das etwa schon vorhandene Gefrieren im Calorimeter wird daher zufolge dessen vermehrt; durch Verminderung der Quecksilbersäule findet dementsprechend eine Abnahme des Gefrierens statt. Befindet sich dagegen das Calorimeter schon von vornherein im Schmelzen, so bewirkt eine Erniedrigung des Druckes eine Abnahme des Schmelzens. Auf diese Art gelingt es leicht, durch einigemal wiederholte Einstellungen den Punkt zu treffen, bei welcher weder ein Schmelzen, noch ein Gefrieren stattfindet. Diesen Punkt will ich den „neutralen Punkt" nennen. (Forts. folgt.)

Kleine Mittheilungen.

Preisausschreiben. Nachdem vor einigen Tagen ein Preisausschreiben des Vereins zur Förderung des Wohles der Arbeiter „Concordia" betreffend, eine als Leitfaden beim Bau von Arbeiterfamilienhäusern zu benutzende Schrift erschienen ist, folgt nunmehr ein zweites, betreffend eine kleine populäre Arbeit über die rationellste Ernährung der weniger bemittelten, insbesondere der handarbeitenden Klassen. Der ausgesetzte Preis beträgt **1000 Mark.** Die näheren Bedingungen sind durch das Generalsecretariat des Vereins „Concordia" in Mainz zu erfahren.

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

No. 39. **Chemisches Central-Blatt.** 28. Sept. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Vl. Markownikoff und **Vl. Ogloblin**, *Kaukasisches Petroleum.* Vff. untersuchten die an 50 p. c. ausmachenden Destillationsrückstände des kaukasischen Petroleums. Diese Rückstände enthalten ausser Kohlenwasserstoffen und neutralen sauerstoffhaltigen Körpern gegen 3 p. c. harziger Bestandtheile (löslich in Aetzalkalien und nur zum Theil in alkalischen Carbonaten), sowie gegen 0,2 p. c. Säuren, vornehmlich Essigsäure und ölartige, in Wasser schwer lösliche, wahrscheinlich der Fettreihe angehörige Säuren. Auch Phenol wurde nachgewiesen. Kaukasisches Petroleum scheint demnach bedeutend säureärmer zu sein als galizische und wallachische Sorten. Ausserdem wurde in der Asche der filtrirten Rückstände gefunden — also im Petroleum selbst in gelöster Form enthalten — Eisen, Calcium, Kupfer, Silber (?), Schwefel, letzterer zum Theil in Form organischer Verbindungen, zum Theil als Gyps. Die Kohlenwasserstoffe sind im Allgemeinen schwer löslich in Alkohol, um so schwerer, je höher deren Siedepunkt liegt; in Aether lösen sie sich leicht. Sie nehmen leicht gasförmige Kohlenwasserstoffe auf; 1 Volum eines Kohlenwasserstoffgemenges vom spec. Gewichte 0,891 löste gegen 44 Vol. Isobutylen, wobei sich das Flüssigkeitsvolum nahezu um das Volum des gelösten Gases, im flüssigen Zustande gedacht, vermehrte und das spec. Gewicht auf 0,8658 sank; erst bei hoher Temperatur können die gelösten Gase wieder vollständig entfernt werden. Die Analyse der zwischen 220—251° liegenden Fractionen (gewöhnlicher Luftdruck) ergab:

81,25—86,12	p. c.	C
13,54—13,13	„	H
5,20— 0,75	„	O.

Einzelne Partien entsprachen nach vorgenommener gehöriger Ausreinigung der Formel $C_{13}H_{22}O$, d. h. einem der höheren Homologen des Camphers. Beilstein u. Kurbatoff, sowie Schützenberger und Jonin sprachen die Ansicht aus, kaukasisches Petroleum enthalte hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}, als hexahydrogenisirte Homologe des Benzols. Die Vff. haben hingegen die Ueberzeugung gewonnen, dass darin auch eine ziemliche Menge O-haltiger Verbindungen und überdies Kohlenwasserstoffe enthalten seien, die C-reicher sind als C_nH_{2n}, darunter jedenfalls solche der Formel C_nH_{2n-2} u. C_nH_{2n-4}, unzweifelhaft ein willkommenes Material zum Studium gerade jener Reihen organischer Körper, die bisher am wenigsten oder gar nicht bekannt sind. Alle die Kohlenwasserstoffe, vom Siedep. 150° angefangen, reagiren selbst in der Kälte mit Br unter Ausscheidung von BrH. Oxydationsmittel wirken verschiedenartig darauf ein. Chrommischung bewirkt fast vollständige Verbrennung; die Fraction 230—235° lieferte etwas einer krystallinischen Säure vom Schmelzp. 117°. HNO_3 vornehmlich unkrystallisirbare Nitroproducte sauren und neutralen Charakters. (Vorl. Mitth.) (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 179—83. März. Labor. der Mosk. Univ.)

F. Beilstein und **A. Kurbatow,** Ueber *kaukasisches Petroleum.* 2. Mitth. Nachdem festgestellt war, dass das in Baku am kaspischen Meere vorkommende Petroleum aus den Additions*producten* C_nH_{2n} der aromatischen Kohlenwasserstoffe besteht, war es von

Interesse, auch das Petroleum aus einer ganz anderen Region des Kaukasus zu untersuchen, nämlich das von Zarskije Kolodzy im Gouvernement Tiflis, also im Centrum des Kaukasus. Dieses Oel unterscheidet sich auffallend von jenem. Durch Fractioniren konnten daraus Pentan, Hexan und Heptan isolirt, sowie durch Schütteln verschiedener Fractionen mit rauchender Schwefelsäure Benzol und Toluol nachgewiesen werden. Demnach besteht das Petroleum aus Centralkaukasien wesentlich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} und enthält daneben kleine Mengen der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1620—22. 25. [11.] Juli. St. Petersburg.)

M. Kutscheroff, Ueber eine *neue Methode directer Addition von Wasser (Hydratation) an die Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe.* Diese Reaction, welche für Acetylen, Allylen und Valerylen thatsächlich bewirkt wurde, geht nach dem allgemeinen Schema: $C_nH_{2n-2} + H_2O = C_nH_{2n}O$ vor sich. Der aus dem Acetylen entstehende Körper hat die Function des Aldehyds, in allen übrigen Fällen werden Ketone gebildet. Andere Kohlenwasserstoffe sollen noch in den Kreis der Untersuchung gezogen werden. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1540—42. 11. Juli. [26. Mai.] St. Petersburg.)

M. Kutscheroff, Beobachtungen über *Bromvinyl.* Das Bromvinyl oder Monobromäthylen vermag nicht in Reaction doppelten Umtausches zu treten ohne vollständigen Zerfall seines Moleküls. Alle für dasselbe möglichen Reactionen tragen ein und denselben Charakter, nämlich den der Zersetzung unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und zwar eine vollständige Zersetzung, wie bei der Einwirkung von Alkalien, der Alkoholate und Salze, wobei sich die Reaction einfach nach der Gleichung: $C_2H_3Br = C_2H_2 + BrH$ vollzieht; oder einer unvollständigen, in welchem Falle dieselbe mit Condensation verbunden ist. Eine Ausnahme von diesen Regeln bildet die GLINSKY'sche Reaction. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1532—39. 11. Juli. [30. Juni.] St. Petersburg.)

G. Bouchardat, Einwirkung der *Schwefelsäure auf Bromamylen.* Hierbei erhielt Vf. weder Alkohol durch Hydratation, noch polymere Producte von der Formel $(C_{10}H_9Br)_n$ oder $(C_{10}H_8)_n$, sondern eine gewisse Menge eines Acetons und als Nebenproduct Amylenbromid, $C_{10}H_{10}Br_2$. Zuerst wurde das bei 115° siedende Bromamylen untersucht, welches man leicht aus Gährungsamylalkohol erhält. Gleiche Volume dieses gebromten Amylens und Schwefelsäure wurden in einem Ballon mit einander gemischt und geschüttelt. Bei jedem Schütteln erhöhte sich die Temperatur beträchtlich, und es ist deshalb gerathen, nicht zu rasch zu arbeiten. Nach 24 Stunden war die Säure, welche zuerst die unterste Schicht bildete, in die Höhe gestiegen und am Boden hatte sich eine sehr dichte, ziemlich bewegliche, stark dunkelbraun gefärbte Schicht angesammelt. Im Gefässe fand sich ausserdem etwas freie Bromwasserstoffsäure. Die untere Schicht wurde, nachdem sie genau neutralisirt war, durch Destillation von einigen harzigen Producten und geringen Spuren sehr flüchtiger Substanzen getrennt, doch lässt sich die Destillation nur unter vermindertem Drucke ausführen, da die Verbindung sich beim Erhitzen unter normalem Drucke unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure zersetzt. Der Siedepunkt war unter diesen Umständen 175—180° und die Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{10}H_{10}Br_2$. Es ist also ein Amylendibromid, welches durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das gebromte Amylen entsteht. Man erhält mehr als die Hälfte von dem Gewichte des angewendeten Bromamylens. Mit Kalilauge behandelt, geht die Substanz in Bromamylen über, welches identisch mit der ursprünglichen, bei 115° siedenden Substanz ist.

Die aufschwimmende Flüssigkeit wurde mit ihrem zehnfachen Volum Wasser verdünnt, worauf sich eine leichte ölige Schicht abschied. Das Ganze wurde der Destillation unterworfen und $^1/_5$ des wässerigen Destillates, welches mit einigen Oeltropfen vermischt war, gesammelt. Bei einer zweiten Destillation erhielt man nur $^1/_5$ der Flüssigkeit wieder. Die so gewonnene leichte, ölige Schicht wurde durch Decantation getrennt, über Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Das Destillat bestand der Hauptsache nach aus einer zwischen 76 und 81° übergehenden Flüssigkeit, welche leichter als Wasser war, und einer geringen Menge Bromamylen, Siedep. 115°. In der Retorte blieb eine weniger flüchtige Base zurück, welche bei der freiwilligen Verdunstung eine krystallinische, neutrale, sauerstoffhaltige Base hinterliess, doch in so geringer Menge, dass sie nicht genauer untersucht werden konnte.

Die zwischen 76 und 81° siedende flüchtige Flüssigkeit besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$, ist leichter als Wasser (0,832), sehr beweglich, löst sich in seinem 20 fachen Volum Wasser, wirkt auf Lackmus nicht ein und besitzt einen angenehmen aromatischen, ätherartigen Geruch. Sie zeigt die hauptsächlichsten Eigenschaften eines Acetons und nicht die eines Aldehyds. Dieses Aceton löst sich in einer überschüssigen Menge einer gesättigten Lösung von Natriumdisulfit und giebt nach 24 Stunden ziemlich grosse Krystalle, welche die Zusammensetzung einer Verbindung des Disulfits mit Aceton haben und letzteres wieder abgeben, sobald man sie mit einer Lösung von Natriumcarbonat

kocht. Durch Oxydation mit Chromsäuremischung geht es nicht in Valeriansäure über, sondern giebt nur eine reichliche Menge Essigsäure und eine kleine Menge Buttersäure.

Divalerylen und Trivalerylen, welche sich bei dieser Reaction hätten bilden können, konnten nicht nachgewiesen werden. Die festen, harzigen oder wenig flüchtigen Producte, die als Rückstand bei den Destillationen hinterblieben, waren alle sauerstoffhaltig und scheinen durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aceton, $C_{10}H_{10}O_2$, herzurühren. Der Vf. hat diese Versuche mit dem gebromten Amylen wiederholt, welches durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf das oben erwähnte, zugleich mit dem Aceton entstandene Amylenbromid, $C_{10}H_{10}Br_2$, erhalten worden war, und welches vielleicht abweichende Eigenschaften hätte haben können. Die Reactionen waren aber ganz dieselben und die Producte mit den obigen identisch.

Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Bromamylen verläuft also ganz so, als wenn zuerst Entziehung von Bromwasserstoffsäure unter vorübergehender Bildung von Valerylen stattfindet. Diese Bromwasserstoffsäure verbindet sich danach mit einer anderen Menge des Bromamylens, um Amylendibromid zu erzeugen, entsprechend den beiden Gleichungen:

$$C_{10}H_9Br = C_{10}H_8 + HBr$$
$$C_{10}H_9Br + HBr = C_{10}H_{10}Br_2.$$

Der Körper $C_{10}H_8$, welcher sich in Gegenwart von Schwefelsäure befindet, polymerisirt sich nicht, sondern fixirt schliesslich die Elemente des Wassers: $C_{10}H_8(H_2)(O_2)$, allein an Stelle eines Hydratationsalkohols entsteht ein Aceton. Dies hat vielleicht darin seinen Grund, dass der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$, welcher eine unvollkommen gesättigte Verbindung der zweiten Ordnung ist, bei der Einwirkung der Schwefelsäure nur Aceton geben kann, wie dies Friedel neuerlich gezeigt hat.

Der Vf. hat indess weiter noch constatirt, dass Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, auch noch, aber langsam und ohne Erwärmung auf das Bromamylen einwirkt. Die flüchtigen Producte, welche sich hierbei nach Verlauf von zwei Monaten gebildet hatten, enthielten die Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$. Diese aber verbindet sich nicht ihrer ganzen Menge nach mit Natriumdisulfit, und der Rest besass die allgemeine Eigenschaft der Alkohole, sich mit Chlorwasserstoff unter Entstehung eines neutralen Aethers zu verbinden. Die Concentration der Schwefelsäure ist also von Einfluss auf den Gang der Reaction. (C. r. **93**. 316—18. [8.*] Aug.)

N. Menschutkin, *Versuch einer Bestimmung der chemischen Bedeutung der Componenten von Alkoholen.* (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 299—316. April. [Februar].)

A. Goldberg, Ueber die Einwirkung von *Chlorkalk auf Alkohole.* Der Vf. hat die von R. Schmitt (**79**. 468) begonnenen Versuche fortgesetzt und die daselbst für Aethylalkohol angegebenen Resultate im Allgemeinen bestätigt gefunden. Das Gemenge von Aethylalkohol mit Chlorkalk (83 ccm Alkohol mit 300 g 33 procentigem Chlorkalk) giebt nach der Explosion ein Rohdestillat, welches aus einem in Wasser unlöslichen Oele und einem in Wasser löslichen Antheile besteht. In jenem findet sich als Hauptproduct Monochloracetal, daneben auch Dichloracetal, sowie auch Chloroform. Von letzterem bleibt es zweifelhaft, ob es schon fertig gebildet als Gemengtheil in dem Oele vorhanden war, oder sich erst durch die Einwirkung von Salzsäure während der Erwärmung gebildet hat. Der wasserlösliche Antheil enthält Aldehyd, vielleicht auch Essigäther. Zur Erklärung der Bildung von Aldehyd und Monochloracetal führt Vf. Folgendes an: Wird das Destillat bei Lichtabschluss direct unter Wasser geleitet, so sinkt ein Theil desselben unter; es tritt aber sofort auch Explosion unter Wasser ein, sobald die Vorlage dem Lichte ausgesetzt wird. Nur bildete sich dann entweder blos eine äusserst geringe Menge des mit Wasser nicht mischbaren Oeles, oder es kam, wie auch in mehreren Fällen trotz vorhergegangener Explosion mit starker Chlor- und Salzsäuregasentwickelung beobachtet wurde, zu gar keiner Abscheidung eines schwereren, gechlorte Producte enthaltenden Oeles; in der wässerigen Lösung fand sich aber in letzterem Falle gleichfalls eine beträchtliche Menge Aldehyd. Diese letztere Beobachtung deutet darauf hin, dass Monochloracetal als ein secundäres Product der gleichzeitigen Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Aldehyd aufzufassen sei, etwa folgender Gleichung entsprechend:

$$\begin{matrix}CH_3\\ |\;H\\ CO\end{matrix} + \begin{matrix}HOC_2H_5\\ HOC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix} = HCl + H_2O + \begin{matrix}CH_2Cl\\ |\;H\\ C(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

Es ist dann leicht einzusehen, dass aus einer durch Wasser mehr oder weniger verdünnten Mischung von Alkohol und Aldehyd entweder gar kein Monochloracetal oder nur ganz unbeträchtliche Mengen davon gebildet werden können.

Die Bildung des Aldehyds, als eines directen Zersetzungsproductes, ist aber leicht verständlich, wenn man mit R. SCHMITT annimmt, dass das explosible Oel Unterchlorigsäureäthyläther sei. Die einfache Gleichung:

$$C_2H_5OCl = C_2H_4O + HCl$$

würde dann eine gleichzeitige Erklärung für das massenhafte Auftreten von Salzsäuregas neben Chlor und Unterchlorigsäuregas liefern.

Einwirkung von Chlorkalk auf Monochloracetal. Die Untersuchung der Producte ergab, dass hierbei Di- und Trichloracetal, sowie Chloroform gebildet werden, also dieselben Körper, welche als untergeordnete Bestandtheile des Productes der Einwirkung von Chlorkalk auf Aethylalkohol gefunden wurden, nur kommt hier noch das Trichloracetal hinzu, als ein in der genetischen Reihe dem Chloroform näher stehendes Glied.

Einwirkung von Chlorkalk auf Methylalkohol. Als man solche Mengen beider Substanzen, welche dem Verhältnisse $CaOCl_2$ zu CH_3OH entsprachen, mit einander mischte, trat innerhalb 60 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction ein. Bei Wasserbadhitze ging ein gelblichgrün gefärbtes, Salzsäure-, Chlor- und jedenfalls auch Unterchlorigsäuregas ausstossendes, in der Vorlage am Lichte nicht explodirendes Destillat über. Beim Zusatze von Wasser zu diesem Destillate konnte keine Abscheidung eines schweren, gechlorte Producte enthaltenden Oeles beobachtet werden, wohl aber eine lebhafte Gasentwickelung, vielleicht zum Theil von Methylchlorid, welches in Wasser schwerer löslich ist, als in Methylalkohol. Die entweichenden Gase explodirten mit heftigem Knall beim Hineinhalten eines brennenden Spanes. Das mit Wasser versetzte Destillat gab starke Salzsäurereaction, aber in keinem Falle die Phenylcarbylaminreaction; ein Silberspiegel konnte bei der Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung gleichfalls nicht erhalten werden. Im Destillate war noch viel Methylalkohol enthalten und konnte derselbe nach dem Trocknen über gebranntem Kalke durch Rectification wieder gewonnen werden. Der negative Erfolg des Experimentes steht aber jedenfalls im vollsten Einklange mit der Beobachtung von BELOHOUBEK (Ann. Chem. Pharm. **165**. 347; dass. Suppl. **7**. 218. 377), dass sich aus chemisch reinem, gleichfalls aus Oxalsäuremethyläther dargestelltem Methylalkohol kein Chloroform bildet. Sie entspricht auch vollkommen den Beobachtungen, welche SCHMITT und der Vf. beim Aethylalkohol gemacht haben, indem sie fanden, dass das Chlor nie an den Carbinolrest trat, sondern derselbe zu Ameisensäure, resp. Kohlensäure oxydirt wurde; deswegen konnten sich zunächst auch keine den gechlorten Acetalen entsprechende gechlorte Methylale bilden.

Einwirkung von Chlorkalk auf Isoamylalkohol. Der als rein bezogene Isoamylalkohol wurde noch wiederholt rectificirt und nur der von 130—132° übergehende Antheil zur Reaction verwendet; der angewendete Chlorkalk war 28 procentig. Die Mischung geschah im Verhältnisse von $CaOCl_2 : C_5H_{11}OH$. Die Selbstdestillation begann nach $^3/_4$ Stunden. Es findet in der Vorlage lebhafte, aber nicht explosionsartige Ausstossung von Chlor und Salzsäuregas statt. Das Destillat in der Vorlage bestand aus einer unteren salzsäurehaltigen, wässerigen Schicht und einem oben aufschwimmenden Oele. Letzteres wurde, nachdem es zuvor noch mit frischem Wasser ausgeschüttelt worden, über geglühter Pottasche entwässert. Von der Pottasche abgegossen, liess es sich bis 170° fast ohne Zersetzung destilliren, wobei man das Destillat in verschiedenen Fractionen auffing. Die unter 100° siedenden Producte enthielten Spuren von Chloroform, welche indess wahrscheinlich von beigemengtem Aethylalkohol herrühren, ferner Valeral und ein gechlortes, sauerstofffreies Product, vielleicht Butylchlorid. Aus der Fraction 110—170° konnte eine bedeutende Menge Isoamylalkohol wiedergewonnen werden, und in dem Retortenrückstande wurde Isovaleriansäure gefunden. (Journ. prakt. Chem. **24**. 97—119. 27. Juli. Dresden.)

A. Werigo, *Oxydation des Glycerins.* Anlässlich der Mittheilung von S. PRIBYTEK (**81**. 214) über die Producte der Oxydation von Glycerin mittels Salpetersäure erklärt Vf., dass man ähnliche Versuche auch im Laborat. der Neuruss. Universität vorgenommen und eine Säure erhalten habe, die ihrer Zusammensetzung nach der Glycerinsäure nahe steht. Ihr K-, Ba-, Ca-, Pb-Salz sind amorph, leicht löslich in Wasser, das Ag-Salz leicht zersetzbar. Die Säure selbst ist syrupdick, in Aether unlöslich. Vf. ist geneigt, sie für eine einbasische Ketonoxysäure, $C_3H_4O_4$, zu halten. Wird fortgesetzt. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 329—30. Mai.)

S. Pribytek, *Zur Oxydation des Glycerins.* An die frühere Mittheilung über diesen Gegenstand (**81**. 214) anknüpfend, beschreibt Vf. jene Säure näher, die sich bei gewöhnlicher Temperatur aus Glycerin mit Salpetersäure bildet und der Zuckersäure isomer, wenn nicht damit identisch ist. Die Säure ist syrupartig, geruchlos, in Aether unlöslich. Ihr Ca-Salz ist nur in heissem Wasser genügend leicht löslich, an der Luft getrocknet löst es sich nur schwierig. Die Lösung dieses Salzes wird durch Alkoholzusatz gefällt; mit neutralisirtem Bleiacetat liefert sie einen amorphen, sehr schwer löslichen,

mit $AgNO_3$ einen reichlichen flockigen Niederschlag, mit Zink- und Cadmiumacetat erfolgt in conc. Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur amorphe Fällung, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich. Unter den Producten der Oxydation, wobei Weinsäure auftritt, findet sich auch Mesoweinsäure vor. Vf. untersucht gegenwärtig in ähnlicher Weise Aethylenglykol, um zu sehen, ob dabei Säuren von der Constitution der Erythrit- und Weinsäure entstehen. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 330—31. Mai. [2. April.])

Rud. Fittig, Untersuchungen über die *ungesättigten Säuren.* V. Der Vf. berichtet über folgende, in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. **Carl Geisler,** Ueber die *Brenzterebinsäure.* Der Vf. macht Angaben über die Darstellung dieser Säure durch trockne Destillation von Terebinsäure, wobei ein Gemenge von zwei isomeren Körpern $C_6H_{10}O_2$, nämlich einem neutralen, dem Lacton der Isocapronsäure, und einer Säure (Brenzterebinsäure) entsteht. Es werden die Bedingungen ermittelt, unter denen sich die möglichst grösste Menge der Säure bildet. Ausserdem bildet sich auch noch eine kleine Menge einer festen Säure $C_7H_{10}O_4$, für welche Vf. den Namen Teraconsäure giebt. Dieselbe ist mit der Fumarsäure und Itaconsäure homolog und wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure in Terebinsäure umgewandelt. (Lieb. Ann. **208.** 37—55. 23. Juni. [12. April.] Strassburg.)

2. **Jul. Bredt,** Weitere Mittheilungen über das *Lacton der Isocapronsäure.* Dasselbe entsteht, wie in der vorigen Mittheilung bereits erwähnt, bei der trocknen Destillation der Terebinsäure. Vf. macht Angaben über die Darstellung und Eigenschaften. Bei der Oxydation geht es in eine Methyloxyglutarsäure über, welche aber in freiem Zustande nicht existiren kann. (Lieb. Ann. **208.** 55—56. 23. Juni. [12. April.] Strassburg.)

3. **Rud. Fittig** und **Edv. Hjelt,** Ueber das *Lacton der normalen Capronsäure.* Dasselbe entsteht durch Kochen von Bromcapronsäure mit Wasser am Rückflusskühler, Versetzen der Lösung mit kohlensaurem Alkali, Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren. Es geht beim Kochen mit den Hydroxyden der Alkali- oder Alkalierdmetalle in Oxycapronsäure über und giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure neben Spuren von Oxalsäure. (Lieb. Ann. **208.** 67—69. 23. Juni. [12. April.] Strassburg.)

4. **Rud. Fittig** und **Otto Krafft,** Ueber die *Terpenylsäure, Terakrylsäure und das Heptolacton.* Die Terakrylsäure wurde zuerst von Carl Hempel durch Oxydation von Terpin mit Chromsäuremischung, später auch durch Einwirkung des gleichen Oxydationsmittels auf Terpentinöl erhalten. Die Vff. haben diese Säure $C_8H_{12}O_4 + H_2O$ von neuem dargestellt und untersucht. Sie giebt mit den gelösten Hydroxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle erwärmt Diaterpenylsäure, deren Salze die Formel $C_8H_{12}O_5M_2$ haben. Bei der trocknen Destillation zersetzt es sich, aber weniger glatt als die Terebinsäure und giebt neben anderen Producten eine Säure, welche die Vff. Terakrylsäure nennen $C_7H_{12}O_2$, von welcher verschiedene Salze dargestellt wurden. Ihr Kaliumsalz giebt, mit Kalihydrat geschmolzen, hauptsächlich Essigsäure und eine kleine Menge einer nicht flüchtigen, in Wasser wenig löslichen, dickflüssigen Säure, welche noch nicht näher untersucht wurde. Durch rauchende Bromwasserstoffsäure wird die Terakrylsäure glatt in das isomere Lacton, Heptolacton, umgewandelt, welches beim Kochen mit den Hydroxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle in Oxyheptylsäure übergeht. Auch von dieser wurden verschiedene Salze untersucht. Sie lässt sich indess nicht isoliren. (Lieb. Ann. **208.** 71—91. 23. Juni. [12. April.] Strassburg.)

5. **Alfred Messerschmidt,** Ueber die *Allylessigsäure und das Valerolacton.* Diese von Zeidler entdeckte Säure $C_5H_8O_2$ ist von dem Vf. von neuem untersucht worden, wodurch sich die Angaben, welche jener über die Eigenschaften derselben gemacht hat, im Allgemeinen bestätigt haben. Mit gesättigter Bromwasserstoffsäure giebt sie ein Bromwasserstoffadditionsproduct, welches identisch mit der normalen Bromvaleriansäure $C_5H_9BrO_2$ ist. Aus dieser bildet sich durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler nahezu quantitativ Valerolacton $C_5H_{10}O_2$, welches durch Kochen mit Baryt oder Kalkwasser in Oxyvaleriansäure übergeht und bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure giebt. Wird Allylessigsäure in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff gelöst und tropfenweise die theoretische Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, unter Abkühlung hinzugefügt, so erhält man nach mehrtägigem Stehen eine Flüssigkeit, aus der man durch Verdunsten Krystalle von Dibromvaleriansäure $CH_2Br - CHBr - CH_2 - CH_2 - CO - OH$ erhält. Diese giebt durch nicht zu langes Kochen mit Wasser am Rückflusskühler Bromvalerolacton, welches durch Kochen mit Barytwasser in Dioxyvaleriansäure übergeht. (Lieb. Ann. **208.** 92—104. 23. Juni. [12. April.] Strassburg.)

6. **Ludwig Wolff,** Ueber eine einfache *Darstellungsweise und die Constitution des Valerolactons.* Das Valerolacton lässt sich in noch einfacherer Weise als aus Allylessigsäure (s. d. vorige Mittheilung) aus Lävulinsäure $CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - OH$ darstellen. Letztere wurde nach der von Tollens angegebenen und von Conrad ver-

besserten Methode gewonnen. Die Umwandlung in Valerolacton erfolgt, wenn man die Säure in Wasser löst, mit Eiswasser abkühlt und mit Natriumamalgam behandelt, die Lösung hierauf mit Schwefelsäure ansäuert, einige Minuten am Rückflusskühler kocht, mit kohlensaurem Natrium alkalisch macht und mit Aether ausschüttelt. Aus dieser Bildungsweise ergiebt sich für das Valerolacton die Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-CH_2-CH_2 \\ \quad\;\; O\text{————}CO \end{array}$$

Lässt man das Natriumamalgam auf eine saure Lösung der Säure einwirken, indem man die Flüssigkeit durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stets schwach sauer erhält, so bildet sich kein Valerolacton, sondern normale Valeriansäure. (Lieb. Ann. **208**. 104—110. 23. Juni. [12. April.] Strassburg.)

7. **Rud. Fittig,** Ueber die *Constitution der Lactone* und ihre Bildung aus den Additionsproducten der *ungesättigten Säuren*. (Lieb. Ann. **208**. 111—121. 23. Juni. [12. April.] Strassburg.)

Paul J. Meyer, Ueber die Einwirkung von *Phosphorpentasulfid auf gechlorte Essigsäuren, und über Dichlor- und Monochlorthiacetsäureäther*. Freie Mono- und Dichloressigsäure wird beim Erhitzen mit Fünffach-Schwefelphosphor wenig angegriffen. Man fand als Hauptmenge das unveränderliche Ausgangsmaterial wieder neben geringen Mengen schwefehaltiger Substanzen, die nicht näher untersucht wurden. Eine befriedigende Ausbeute erhielt man, als man statt der freien Säure die Aether derselben anwendete. Auf diese Weise entstand aus dem Dichloressigäther der Dichlorthiacetsäureäther, $CHCl_2-COSC_2H_5$, und aus dem Monochloressigäther der Monochlorthiacetsäureäther, $CH_2Cl-COSC_2H_5$. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1507—9. 11. [1.] Juli.)

J. Bogomoletz, Ueber die *Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyle verschiedener Chlorirungsstufen*. In die Untersuchung wurden einbezogen die Chloranhydride der Mono-, Di- und Trichloressigsäure. Sowie bei allen Reactionen zinkorganischer Verbindungen mit Säurehaloidanhydriden mehrere Reactionsphasen zu beobachten sind, lag auch hier die doppelte Aufgabe des Studiums der Endproducte, sowie überdies jenes der Zwischenprodukte ob. Vorliegende Abhandlung gilt vorläufig der ersten Frage. — Blos für die Tri- und Monochloressigsäure waren die Chloranhydride bekannt. Vf. schlug zur Darstellung aller drei Buttlerow's Methode ein. Alle sind flüssige Körper von für Verbindungen dieser Art charakteristischem Geruche, schwerer als Wasser. Mit Letzterem in Berührung, zersetzen sie sich nicht allsogleich, (im Gegensatze zum Chloracetyl), sondern erst beim längeren Stehen und Erhitzen; augenscheinlich geht die Zersetzung um so langsamer vor sich, je stärker der Körper chlorirt ist. Die vom Vf. beobachteten Siedepunkte waren:

3fach gechlortes Chloracetyl	116—118°
2 - - -	107—109°
1 - - -	105—107°.

Die Reaction von Zinkmethyl auf diese Chloranhydride erfolgte in allen drei Fällen in gleicher Weise. An Zinkmethyl wurde soviel genommen, dass davon je 2 Mol. auf 1 Chlorocarbonylgruppe und überdies je 1 Mol. auf jedes Chloratom kam.

Dreifach gechlortes Chloracetyl: Das bei der Reaction mit Zinkmethyl (im Kolben mit Rückflusskühler) entstandene dickliche Product zeigte nach 2—3tägigem Stehen Krystallisation (dünne rhombische Blättchen), deren Masse mit der Zeit bedeutend zunahm. Gleichzeitig fand Gasentwickelung statt, doch konnte bei der dicklichen Consistenz der Reactionsmasse das Gas nicht frei entweichen. Nach langem Stehen wurden sowohl die Krystalle, als der flüssig gebliebene Theil mit kaltem Wasser zersetzt; in beiden Fällen entwickelten sich brennbare Gase unter Bildung von $Zn(OH)_2$. Letzteres wurde mit Salzsäure gelöst, das Ganze mit Wasserdämpfen destillirt. Die im Kühler sich ansetzenden Krystalle von charakteristischem Campher- und Schimmelgeruch zeigten alsbald, dass man es mit Pentamethyläthholhydrat zu thun habe (Schmelzp.: 81°). Gleichzeitig sammelte sich in der Vorlage etwas leichtes Oel ab. Die Menge des Oels war im Verhältniss zum Alkohol nur gering beim krystallinischen Theile, nahezu gleichgross mit der Alkoholmenge beim flüssigen Theile der Reactionsmasse. (Die Alkoholausbeute an 40% der theoretischen). Aus dem Pentamethyläthholhydrat wurden mittels der entsprechenden Phosphorhaloidverbindungen das Chlorür und Bromür dargestellt: feste krystallinische Körper, sublimirbar, bei 134°, resp. 152° schmelzend.

Zweifach gechlortes Chloracetyl. Das wenig dickliche Reactionsproduct mit Zinkmethyl schied nach 4 Tagen bei niedriger Temperatur (+ 3°) Krystalle aus: rechtwinklige, dünne Plättchen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in der überstehenden Flüssigkeit zu lösen

begannen, beim Abkühlen wieder herausfielen. Beim längeren Stehen nahm die Krystallbildung namhaft zu, wobei auch etwas Gasentwentwicklung beobachtet wurde. Die Reactionsmasse, in gleicher Weise wie im vorigen Falle behandelt, liefert als Destillat anfänglich ein wenig einer leichten, in Wasser etwas löslichen Flüssigkeit, dann aber als Hauptproduct ein schweres Cl-haltiges Oel, aus dem es gelang, mittels $NaHSO_3$ ein Keton in freilich sehr geringer Menge zu isoliren. Einen ketonartigen Körper enthielt auch die leichtere Flüssigkeit, die im übrigen hauptsächlich aus dem tertiären Hexylalkohol: Dimethylisopropylcarbinol (Schmelzpunkt 117—118°, Erstarrungspunkt 28—29°) bestand. (Ausbeute 7% der theoretischen Menge). Das Jodür dieses Alkohols, mittelst HJ dargestellt, siedet bei 140—141°. Der daraus mittels alkoholischer Kalilauge erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich als Tetramethyläthylen (Schmelzpunkt 72—73°); er liefert ein festes, sublimirbares Bromür, bei 169—170° schmelzend.

Einfach gechlortes Chloracetyl: Das Reactionsgemisch schied deim Erkalten einige Kryställchen (hexagonale Prismen) aus, die alsdann allmälig zunahmen, bis sie nach 6 Monaten etwa $^1/_3$ der Masse ausmachten. Sie erwiesen sich lediglich als Zinkmonomethylchlorid. Der flüssige Theil lieferte bei weiterer Verarbeitung einen secundären Alkohol, und zwar Methylisopropycarbinol (Schmelzp. 112—113°).

Vf. fasst den Verlauf der besprochenen Reactionen in der Weise auf, wie aus dem nachfolgenden Schema (für das dreifach gechlorte Chloracetyl entwickelt) ersichtlich:

$$CCl_3—COCl + Zn(CH_3)_2 = CCl_3—CCl(OZnCH_3)—CH_3$$
$$CCl_3—CCl(OZnCH_3)—CH_3 + 2H_2O = CCl_3—CO—CH_3 + HCl + CH_4 + Zn(OH)_2.$$

Weiter erfolgt wahrscheinlich gleichzeitig die Substitution der Cl-Atome in CCl_3. Die Zersetzung mit Wasser muss in dieser Reactionsphase zum Pinakolin führen. Ist die Chlorsubstitution keine vollständige, so werden Ketone von verschiedenem Chlorgehalte entstehen:

$$CCl_3—CCl(OZnCH_3)—CH_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 3ZnCH_3Cl + C(CH_3)_3—CCl(OZnCH_3)—CH_3$$
$$C(CH_3)_3—CCl(OZnCH_3)—CH_3 + 2H_2O = C(CH_3)_3—CO—CH_3 + CH_4 + HCl + Zn(OH_2).$$

Endlich erfolgt auch die Cl-Substitution in der Chlorcarbonylgruppe:

$$C(CH_3)_3—CCl(OZnCH_3)—CH_3 + Zn(CH_3)_2 = ZnCH_3Cl + C(CH_3)_3—C(OZnCH_3)<^{CH_3}_{CH_3}$$

(Z. rusk. chim. obsc. **13.** 395—414. Juni. [März.] 1881. St. Petersburg. BUTTLEROW's Labor.)

H. B. Hill und **C. F. Mabery,** Ueber einige *tetrasubstituirte Propionsäuren.* Durch Anlagerung von 1 Mol. Brom an Dichlorakrylsäure (Schmelzp. 85—86°) wurde α-Dichlordibrompropionsäure, und durch Einwirkung von Chlor auf Dibromakrylsäure β-Dichlordibrompropionsäure erhalten; ferner durch Einwirkung von 1 Mol. Brom auf Dibromakrylsäure, in Chloroform gelöst, Tetrabrompropionsäure (Schmelzp. 125°) erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1679—82. 25. Juli. [3. Juni.] Cambridge.)

Victor Meyer und **E. J. Constam,** Ueber *Aethylazaurolsäure (Nitroso-Azoäthan).* Diese wurde durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Aethylnitrolsäure erhalten. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2H_4N_2O$, und ihre Constitution ist wahrscheinlich $^{CH_3}_{NO}>CH—N_2—CH<^{CH_3}_{NO}$. Sie würde dann als ein Nitrososubstitutionsproduct des Azoäthans zu betrachten sein. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1455—58. 11. Juli. [Juni.] Zürich.)

H. B. Hill, Zur *Structur der disubstituirten Akrylsäuren.* Vf. kommt zu dem Schlusse, dass den beiden aus Mucochlor-, resp. Mucobromsäuren dargestellten Säuren die Formel: $CX_2 = CH·COOH$ zukommt, und gedenkt hierfür später noch einen directen Beweis beizubringen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1682—83. 25. Jul. [3. Juni.] Cambridge.)

H. B. Hill und **C. W. Andrews,** Ueber *Dibromakrylsäure.* Die aus Dibrompropionsäure durch Barytwasser entstehende Dibromakrylsäure hat sich als indentisch mit der aus Mucobromsäure gewonnenen erwiesen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1676—79. 25. Juli. [3. Juni.] Cambridge.)

P. Melikoff, *Abkömmlinge der Akrylsäure.* II. Abhandlung. *Glycidsäure.* Anknüpfend an seine früheren Mittheilungen (**1880.** 227. 393) über diese Säure, berichtet Vf. zunächst über einige ihrer Salze. — Das *Kaliumsalz* $C_3H_3KO_3 + {^1/_2}H_2O$, nadelförmige, zu Warzen vereinigte Prismen, trocken von perlmutterähnlichem Aussehen, leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. Hygroskopisch, über freiem Feuer verpuffend, ebenso mit conc. Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid. — Das *Ammoniumsalz* $C_3H_3(NH_4)O_3$, erhalten durch Sättigung einer ätherischen Lösung der Säure mit trocknem Ammoniak, scheidet sich anfänglich als harzige Masse aus, wird aber über H_2SO_4 oder nach Zusatz von etwas Alkohol auch an der Luft krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, mit schwachen Basen NH_3 entwickelnd (Unterschied von Isoserin, das

auch beim Einwirken von NH_3 auf Glycidsäure entsteht). Beim Erhitzen anfänglich unter NH_3-Entwicklung dissociirend, verbrennt es aldann unter Entwicklung des charakteristischen Geruches nach gebranntem Weinstein, zum Schluss nach gebranntem Horn, woraus hervorzugehen scheint, dass sich dabei etwas Isoserin bildet. — Das *Zinksalz* $(C_3H_3O_3)_2Zn$ + H_2O wurde nur als amorphe Masse erhalten. — Das *Calciumsalz:* sternförmig gruppirte dünne Prismen, die in Berührung mit Wasser leicht, besonders beim Erwärmen in glycerinsaures Calcium ($C_3H_5CaO_4$ + H_2O) übergehen. (Aehnlich verhalten sich übrigens alle in Wasser leicht löslichen Salze der Glycidsäure, so z. B. das Ba-Salz.) — Das *Silbersalz* $C_3H_3AgO_3$, aus dem K-Salz mit $AgNO_3$ erhalten, aus heissem Wasser umkrystallisirt: rhombische Tafeln, zum Theil in rosenkranzförmigen Aggregaten, in wässeriger Lösung beim Erhitzen zum Theil unter Spiegelbildung sich zersetzend (ohne aber zuvor in das glycerinsaure Salz überzugehen), an der Luft, selbst im Sonnenlichte, ziemlich beständig.

· *Glycidsäure.* Aus ätherischer Lösung verdunstet ist, sie eine ziemlich bewegliche Flüssigkeit mit schwachem Fettsäuregeruch, in allen Verhältnissen löslich in Wasser, Alkohol und Aether, beim Erwärmen flüchtig, ihre Dämpfe äusserst zum Stickhusten reizend. Unter Aufnahme von Wasser geht sie leicht und auch schon beim Stehen an der Luft in Glycerinsäure über. Die Bestimmung des Siedepunktes gelang nicht: das Thermometer stieg rasch auf 120° C., aber alsbald begann die Flüssigkeit unter Verfärbung dicklich zu werden, wobei sie nur wenige Tropfen Destillat lieferte; der Rückstand enthielt Glycerinsäure — offenbar als Folge eines Feuchtigkeitsgehaltes, den zu entfernen nicht gelang. Dieses auffallende Vermögen der Glycidsäure und ihrer Salze, Wasser zu fixiren und dadurch in Glycerinsäure überzugehen, documentirt ihren anhydridischen Charakter, demzufolge ihr die Formel: $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH} - COOH$ zukommt. Für diese Auffassung spricht auch ihr Vermögen, sich mit ClH direct zu β-Chormilchsäure zu verbinden:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH} + HCl = CH_2Cl - CHOH - COOH.$$

Aehnlich liefert sie mit HBr eine Brommilchsäure (prismatische Krystalle, in allen Verhältnissen in Wasser, Aether und Alkohol löslich, Schmelzp.: 89—90°), die also als β-Brommilchsäure zu betrachten ist.

Der Glycidsäure entspricht als Alkohol das Glycid Gegerfelt's (Chem. C.-Bl. 1875): $\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2 - CH} - CH_2OH$. Auch dieser Alkohol vermag bekanntlich Wasser zu fixiren, wobei er in Glycerin übergeht.

Einwirkung von HCl auf Glycerinsäure. Das Product ist (bei 1 Volum Glycerinsäure: $^1/_2$ Volum bei 0° gesättigter Salzsäure) eine Monochlormilchsäure (vergl. Werigo und Melikoff: Chem. C.-Bl. 1879. 260). Dickliche Flüssigkeit, fast geruchlos. Ihr Ba-Salz amorph, höchst unbeständig, in wässeriger Lösung $BaCl_2$ abspaltend unter Bildung colloidaler Körper. Das Silbersalz liefert beim Erhitzen wässeriger Lösungen in zugeschmolzenen Röhren Glycerinsäure: $C_3H_4ClAgO_3 + H_2O = C_3H_6O_4 + AgCl$.

Beim Erhitzen von 1 Volum Glycerinsäure mit 5—6 Volumen bei 100° gesättigter Salzsäure entsteht β-Chlorpropionsäure (nadelförmige Prismen, Schmelzp.: 45—50°):

$$CH_2OH - CHOH - COOH + 2HCl = CH_2Cl - CHCl - COOH + 2H_2O.$$

Einwirkung von Wasser auf β-Dibrompropionsäure: es entsteht dabei eine — unentschieden welche — Brommilchsäure: $C_3H_4Br_2O_2 + H_2O = C_3H_5BrO_3 + HBr$.

Einwirkung von NH_3 auf Glycidsäure: das Product ist Amidomilchsäure (Chem. C.-Bl. 1880. 567). Ihren gesammten Eigenschaften nach ist sie identisch mit Serin, nur die Löslichkeit ist wesentlich verschieden (Serin : 1 Thl. in 24,7 Thln. H_2O bei 20°, Amidomilchsäure : 1 Thl. in 64,3 Thln. H_2O); dagegen stimmt auch diese, sowie alle übrigen Eigenschaften, mit Isoserin überein. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 211—33. März 1881. Odessa. Universitäts-Laboratorium.)

N. Ljubavin, *Darstellung von Glyoxal aus Aldehyd mit Salpetersäure.* Der Oxydation geht Umwandlung des Aldehyds zu Paraldehyd voraus, welcher letztere, unter gleichen Umständen mit HNO_3, weiter oxydirt, eine um $^1/_3$ grössere Ausbeute an Glyoxal giebt, als Aldehyd. Unter den dabei auftretenden Gasen fanden sich 19,5 p. c. durch Lauge absorbirbare Gase (CO_2, Aldehyddämpfe und Wasser) 62,8 p. c. Stickstoffoxydul, 17,7 p. c. Stickstoff vor. An 25 p. c. Aldehyd werden zu Glyoxal, 20 p. c. zu Essigsäure oxydirt; überdies tritt in geringen Mengen Oxalsäure und Ameisensäure dabei auf. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 329. Mai. [2. April] 1881.)

A. Rafalsky, Ueber *Dipropyloxalsäure.* Aus einem Gemenge von Jodpropyl mit Oxalsäureäthyläther im Verhältnisse, wie es der Formel $(C_3H_7)_2COHCO_2.C_2H_5$ entspricht, wurde mit Hülfe von granulirtem Zink *Dipropyloxalsäureäthyläther* dargestellt: dickliche

Flüssigkeit von angenehmem Geruche, bei 208—210° (corr.) siedend. Der Siedepunkt dieses Aethers liegt demnach um etwa 34° höher als jener des Diäthyloxalsäureäthyläthers, d. h. um so viel, als dieses überhaupt auch in Verbindungen anderen Typus statt hat, wenn darin zwei Aethyle durch zwei Propyle ersetzt werden (z. B. Diäthylcarbinol 116°, Dipropylcarbinol 150°). — Mit wässeriger Kalilauge, wie auch mit Aethylbaryt verseift sich der Dipropyloxalsäureäthyläther nur nach langem Erhitzen und selbst da nur unvollständig leicht, hingegen mit alkoholischer Kalilauge. Das dabei entstehende Kalisalz, mit H_2SO_4 zersetzt, liefert die *Dipropyloxalsäure:* nadelförmige Krystalle, über 50° in feinen Nadeln sublimirend, bei 80—81° schmelzend, leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser leichter als die Dipseudopropyloxalsäure. — Dargestellt wurde ihr Ag-, K-, Zn-, Ba-Salz. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 237—40. März 1881. Moskau, Univ.-Lab.)

Robert Otto und **Heinrich Beckurts,** Zur Frage nach der *Constitution der Glyoxylsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1616—19. 25. [12.] Juli. Braunschweig).

N. Ljubawin, Ueber *Diamidobernsteinsäure.* Durch Einwirkung von mit Cyanammonium auf Glyoxal und Zersetzung des Productes mit H_2SO_4 erhielt Vf. eine krystallinische Säure, deren Cu-Salz blau ist und die Zusammensetzung $CuC_4H_6N_2O_4 + H_2$ zeigt. Ihren gesammten Eigenschaften nach unterscheidet sich diese Diamidobernsteinsäure wesentlich von jener, die Claus und Helpenstein (**81.** 410) aus Dibrombernsteinsäureäther erhielten. Letztere Amidosäure weicht in ihrem Verhalten von den bis nun bekannten, gesättigten Glycinen gänzlich ab. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 329. Mai. [2. April] 1881.)

F. Gantter und **Carl Hell,** Ueber die *Trennung der Korksäure und Azelaïnsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1545—52. 11. Juli. [Mai] Stuttgart.)

Ljapin, *Zur Charakteristik der Fumar- und Terephtalsäure.* Fumarsaures Silber, mit Chloracetyl in Gegenwirkung gebracht, sollte — analog der Darstellung von Itaconsäureanhydrid nach Anschütz und nach Markownikoff — Fumarsäureanhydrid liefern. Bei einem diesbezüglichen Versuche, wobei die beiden Körper im entwässerten Zustande unter trockenem Aether zusammengebracht wurden, erhielt Vf. statt dessen die Fumarsäure selbst neben Essigsäureanhydrid. Die gleiche Reaction, unter Essigsäureanhydrid statt unter Aether eingeleitet, führte zu dem gleichen negativen Erfolge. Ein ähnlicher Versuch Nowaschin's gab für terephtalsaures Silber: Terephtalsäure statt des Anhydrids. Fasst man die Anhydridbildung bei zweibasischen Säuren mit Hülfe von Chloracetyl also auf:

$$\text{I. } R'' (COOAg)_2 + 2C_2H_3OCl = R'' \begin{matrix} COOC_2H_3O \\ COOC_2H_3O \end{matrix} + 2AgCl$$

$$\text{II. } R'' \begin{matrix} COOC_2H_3O \\ COOC_2H_3O \end{matrix} = R \begin{matrix} CO \\ COO \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_3OO, \\ C_2H_3O \end{matrix}$$

d. h. nimmt man als primäres Product ein gemischtes Anhydrid an, das aber leicht in die beiden entsprechenden Anhydride zerfällt, so bleibt nur die Annahme übrig, dass sich ein Theil des Essigsäureanhydrides mit atmosphärischer Feuchtigkeit zu Essigsäure verbindet, auf deren Rechnung alsdann das jeweilige zweite Säureanhydrid sich in die Säure umwandelt — ein äusserst seltener Fall, wie er ein Analogon nur bei den Carbylaminen hat. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 240—43. März. [5. Jan.] Moskau. Univ.-Lab.)

Wilhelm Petri, Beiträge zur Kenntniss der *Itaconsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure.* Vf. hat auf Veranlassung von Anschütz die Aether, Barytsalze und Chloride dieser drei Säuren untersucht. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1634—37. 25. [8.] Juli. Bonn.)

W. F. Loebisch und **Arthur Loos,** Ueber *Glycerin-Xanthogenate.* Die Vff. beschreiben die Darstellung der bis jetzt unbekannt gewesenen glycerindisulfocarbonsauren Salze, der Glycerin-Xanthogenate, $C\left\{\begin{matrix} {=}S \\ {-}SM' \\ {-}C_3H_5\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \end{matrix}\right.$, ferner die Eigenschaften des Natriumglycerin-Xanthogenates und des Cuproglycerin-Xanthogenates, deren Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt wurde. Die dargestellten Xanthogenate sind die einzigen, bis jetzt bekannten der mehratomigen Alkohole. Das Natriumglycerin-Xanthogenat wurde durch Addition von Schwefelkohlenstoff an von Krystall-Alkohol befreitem Mononatriumglycerat gewonnen, wodurch auch eine neue Methode für die Darstellung der Xanthogenate gegeben ist. (Wien. Anz. 1881. 138—39. [2.*] Juni. Innsbruck; Monatsh. f. Chem. **2.** 372—81.)

Ludw. Haitinger, Ueber das *Vorkommen von Aepfelsäure und Citronensäure im Chelidonium majus.* Der Vf. hat die von Probst, Lerch u. A. im Chelidonium majus aufgefundene Aepfelsäure, welche nach Lietzenmayer mit der gewöhnlichen Aepfelsäure isomer sein soll, eingehend untersucht und gefunden, dass dieselbe, wenn nach Lietzen-

bereitet, wesentlich aus Citronensäure besteht. Ausserdem hat e
em Schöllkraute isolirt, welche in allen ihren Eigenschaften mit d
h activen vollkommen übereinstimmt. (Wien. Anz. 1881. 164.
. Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 485—90.)

und **P. Adam**, *Synthese der Citronensäure*. (Ann. Chim. Phy
; C.-Bl. 1880. 484.)

ill, Ueber *Furfurol und seine Derivate*. Schluss von S. 422. D
Iı igenschaften der *Mucochlorsäure*; Umwandlung derselben in Dichlo
sä. derselben; substituirte Akrylsäure aus Brompropiolsäure. (Amer.
Jo 55—84. Juni.)

rdie, *Einwirkung von Natriumalkylaten auf Fumarsäureäther*. (Journ.
Soc. 44—57; C.-Bl. 1881. 403.)

. Thorne, Ueber die Producte der Einwirkung von *Alkalien auf β-Aeth
succinamyläther*. (Journ. Chem. Soc. **39.** 336—44; C.-Bl. 1881. 403.)

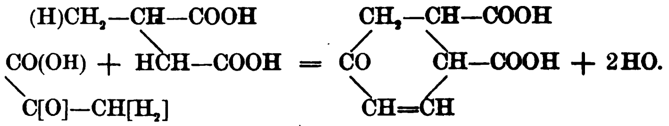
C. Böttinger, Die *Condensationen der Brenztraubensäure*. Beim Erhitzen mit
und wenig Barythydrat zersetzt sich die Brenztraubensäure während mehrstündigem
in Kohlensäure, Essigsäure, Brenzweinsäure und Uvinsäure. Sie zerfällt zuerst un
Versuchsbedingungen in Kohlensäure und Essigsäure, indem sie mit den Elemente
Moleküls Wasser in Reaction tritt, d. h. wenn der Sauerstoff des Wassers den i
centen Zustande befindlichen Aldehyd sofort zu Essigsäure oxydirt. Die dem verbra
Atom Sauerstoff entsprechenden beiden Atome Wasserstoff entweichen nicht, sie red
vielmehr ein Molekül Brenztraubensäure zu Milchsäure:

$$2C_3H_4O_3 + H_2O = CO_2 + C_2H_4O_2 + C_3H_6O_3.$$

Milchsäure und Essigsäure, beide im nascenten Zustande, treten in Wechselwirkung,
Brenzweinsäure entsteht:

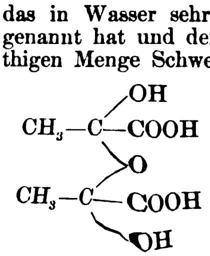
$$\underset{(OH)}{CH_3-CH}-COOH + \underset{(H)}{CH_2}.COOH = CH_3-\underset{CH_2-COOH.}{CH}-COOH + H_2O$$

Weniger leicht ist die Bildungsweise der Uvinsäure $C_7H_8O_3$ zu erklären. Nach de
Meinung ist dieselbe ein Condensationsproduct, erzeugt durch den Zusammentritt
einem Molekül Milchsäure, Essigsäure und Brenztraubensäure, oder aber von je
Molekül nascenter Brenzweinsäure und Brenztraubensäure unter Abspaltung von W
und Kohlensäure:



Es würde also zunächst ein Körper von der Zusammensetzung $C_8H_8O_5$ ents
vielleicht die Carbopyrotritansäure von HARROW, welche durch Verlust von Kohle
Uvinsäure (Pyrotritarsäure) erzeugt.

Beim Kochen der Brenztraubensäure mit Wasser und überschüssigem Baryt
entsteht ein weisser, feinpulveriger Niederschlag, welcher sich beim Kochen mit W
in kohlensauren, oxalsauren, uvitinsauren, uvitonsauren, vielleicht etwas essigsauren
umsetzt. Essigsäure löst den Niederschlag auf; Kohlensäure zersetzt denselben,
man sie in Wasser leitet, in dem er suspendirt ist. Neben kohlensaurem Baryt en
das in Wasser sehr leicht lösliche Bariumsalz einer Säure, welche Vf. *Hydruvin*
genannt hat und deren wässerige Lösung durch Zersetzung des Barytsalzes mit de
thigen Menge Schwefelsäure gewonnen wird. Ihre Constitutionsformel ist:



Der Vf. hat von dieser Säure das Barium-, Zink- und Calciu
dargestellt und analysirt. Er bespricht ihre Beziehungen zu
oxylsäure, Brenzweinsäure, Uvitinsäure etc.

*Mit al*koholischem Ammoniak giebt die Brenztraubensäure eine[n Nieder]schlag, w
*als ein Ge*misch von imidobrenztraubensaurem Ammonium und I[mido]...ztrauben

amid erscheint. Er ist ausserordentlich unbeständig, zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 81° und verwandelt sich bei 110° in eine gefrittete Masse, welche in höherer Temperatur schmilzt, Ammoniak, Acetamid, Pyrrol und Pyridinbasen entwickelt. Trägt man ihn in verdünnte Schwefelsäure ein, so entweicht etwas Kohlensäure, und nach längerem Stehen scheiden sich aus der sauren Flüssigkeit kleine Mengen Uvitoninsäure ab. Wird die frisch bereitete wässerige Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, so entweicht beim Erwärmen etwas Essigsäurealdehyd. Sie zeigt die Reaction einer Lösung von Imidobrenztraubensäure. Das imidobrenztraubensaure Ammonium zerfällt beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Kohlensäure, Ammoniak und zwei stickstoffhaltige Säuren, von denen Vf. die eine *(Uvitoninsäure)* bereits früher beschrieben hat, während er die zweite *Uvitaminsäure*, $C_9H_{13}NO_7$, nennt. Diese Körper können auch als Zersetzungsproducte der Brenztraubensäure angesehen werden, da das imidobrenztraubensaure Ammonium aus dieser Säure mittels Ammoniak erzeugt wird; ihre Bildung erfolgt im Sinne folgender Gleichung:

$$6C_3H_4O_3 + 2NH_3 = CO_2 + C_8H_7NO_4 + C_9H_{13}NO_7 + 5H_2O.$$

(Lieb. Ann. **208**. 122—41. 23. Juni. [1. März.] München.)

C. Böttinger, *Einführung aromatischer Kohlenwasserstoffe in fette Keton- und Aldehydsäuren.* 1. *Brenztraubensäure.* Die Brenztraubensäure reagirt, wenn sie in geeigneten Verhältnissen mit Benzol, Toluol, Aethylbenzol, Cumol, Metaxylol, Cymol, Mesitylen, also mit einer grossen Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche den verschiedensten Reihen angehören, zusammengebracht wird, in der Weise, dass an die Stelle des doppelt gebundenen Ketonsauerstoffatoms zweimal der um ein Atom Wasserstoff verminderte Atomcomplex des Kohlenwasserstoffes tritt. So liefert z. B. Benzol die *α-Diphenylpropionsäure*, Toluol die *α-Ditolylpropionsäure*, Aethylbenzol die *α-Di-Aethylphenylpropionsäure* u. s. w. Die Reaction verläuft glatt. Die Condensationsproducte lassen sich leicht reinigen, die α-Ditolylpropionsäure z. B. scheidet sich schon bei der Bereitung in grossen wohlausgebildeten Krystallen ab. Die Krystallform der Säuren ist verschieden; die α-Diphenylpropionsäure bildet würfelförmige Krystalle, welche man bei oberflächlicher Untersuchung für rechtwinklig halten könnte, die α-Ditolylpropionsäure entschieden schiefwinklige, wahrscheinlich monokline würfelförmige Krystalle, die α-Di-Aethylphenylpropionsäure dagegen platte vierseitige Tafeln. Die Condensationsproducte scheinen um so niedriger zu schmelzen, je höher ihr Molekulargewicht ist, und sind in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Sie werden im Wesentlichen nach einem und demselben Verfahren dargestellt.

2. *Dibrombrenztraubensäure.* Die Vereinigung der Dibrombrenztraubensäure mit Toluol findet in concentrirter Schwefelsäure sehr rasch und unter so beträchtlicher Wärmeentwicklung statt, dass diese störend auf den Verlauf der Reaction einwirkt. Man sorge daher für gute Abkühlung. Das Reactionsproduct ist *Methyldibromatrolactinsäure,* welche der Dibromatrolactinsäure ausserordentlich gleicht. Die Methyldibromatrolactinsäure krystallisirt aus trocknem Aether in derben Prismen, aus Chloroform in ziemlich feinen Nadeln. Sie schmilzt bei 163°. Ihre Formel ist $C_{10}H_{10}Br_2O_3$. Mit warmem Wasser zersetzt sie sich in Kohlensäure und *Methylacetophenonbromür* und lässt sich durch Natriumamalgam in Methylatrolactinsäure umwandeln, welche in Wasser ausserordentlich löslich ist und in durchsichtigen vierseitigen langen Tafeln daraus krystallisirt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1595—98. 25. [6.] Juli. München.)

C. Böttinger, Ueber einige *Brenztraubensäureverbindungen.* 2 Mol. Benzonitril und 1 Mol. Brenztraubensäure, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, geben ein weisses krystallinisches Additionsproduct $C_{17}H_{16}N_2O_4$. Aus Brenztraubensäure und Benzylcyanid entsteht unter gleichen Umständen das Additionsproduct $C_{19}H_{20}N_2O_4$. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1599—1600. 25. [11.] Juli. München.)

A. Hantzsch, *Condensationsproducte aus Aldehydammoniak und ketonartigen Verbindungen.* Durch Condensation von Aldehydammoniak mit Aceton entsteht ein von 150—360° siedendes Gemenge basischer Körper, aus welchen Vf. bis jetzt nur Collidin abgeschieden hat. Aus Acetessigester und Aldehydammoniak wurde ein Körper von der Formel $C_{14}H_{21}O_4N$ erhalten, von dem verschiedene Zersetzungs- und Substitutionsproducte dargestellt wurden. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1637—38. 25. [8.] Juli. Leipzig. Physikalisch-chemisches Labor.)

E. Grimaux und **P. Adam,** Ueber das *Akroleïnbromid (Dibrompropionaldehyd).* (Bull. Par. **36**. 136—39. 20. Aug. C.-Bl. 1881. 285.)

A. Schtscherbakoff, Ueber *Zinkpropyl.* Vf. stellte Zinkpropyl nach Beilstein-Alexejeff's Methode aus Propyljodid mit Zinkspänen und Zinknatrium dar. Als vortheilhaft hat sich die Anwendung durch Säure angeätzter, noch besser bereits einmal gebrauchter Zinkhobelspäne erwiesen. Das Propyljodid wurde zuvor mit P_2O_5, das Zink

im Wasserstoffstrome getrocknet. Nach 4—5 tägigem Erhitzen am Wasserbade wurde das Zinkpropyl abdestillirt. Die mittlere Ausbeute betrug 43,08 p. c. der theoretischen, die höchste an 50 p. c. Das Zinkpropyl ist eine schwere, durchsichtige, farblose Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruche, bei 148° siedend. Bei der Destillation zersetzt es sich theilweise unter Zu-Ausscheidung. — Vf. versuchte vergleichsweise Zinkpropyl auch nach anderen Methoden darzustellen. Rieth und Beilstein's Methode lieferte ihm 22,46 p. c., Gladston und Tribe's Methode 45,75 p. c. der theoretischen Ausbeute. Die Methode von Frankland und Duppa giebt zwar ein reines Product, ist aber zu complicirt und die Wirkung des dabei in Anwendung kommenden Merkurpropyls auf den Organismus sehr unangenehm. Das Merkurpropyl wurde aus 200 Propyljodid mit 30 Essigsäure und 0,2 procentig. Na-Amalgam dargestellt. Es ist eine ölige, schwere Flüssigkeit von unangenehmem Geruche, zwischen 179—182° siedend (Cahour giebt als Siedep.: 189—191° an). Bei der Destillation zersetzt es sich theilweise unter Hg-Ausscheidung. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 349—53. Mai [23. März.] Moskau, Markownikoff's Labor.)

Al. Schtscherbakoff, *Einwirkung des normalen Butyrylchlorides auf normales Zinkpropyl.* Ausführlicher Bericht über die bereits angezeigte (**80.** 646) Arbeit. Das Product der Reaction ist nicht tertiärer, wie erwartet wurde, sondern secundärer Heptylalkohol: Dipropylcarbinol $(C_3H_7)_2CHOH$, vom Siedep.: 153—154°, spec. Gew. 0,8325 bei 0°. Mit Chrommischung oxydirt, liefert er das Dipropylketon vom Siedep.: 141—142,5°. — Die zinkorganischen Verbindungen höherer Alkoholradikale scheinen somit mit Säurechloranhydriden anders zu reagiren als die analogen Verbindungen niederer Radikale. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 343—49. Mai. Moskau, Markownikoff's Labor.)

A. Pawlinoff, *Darstellung von Trimethylphenylammoniumjodid.* Zur Darstellung von Trimethylphenylammoniumjodid (zu Zwecken der Reingewinnung von Dimethylanilin) empfiehlt Vf. die Behandlung von Anilin mit Jodmethyl bei Gegenwart von wässeriger Kalilauge. Unter anfänglichen Schütteln geht die Reaction leicht und schnell von statten, wobei sich $C_6H_5(CH_3)_3NJ$ ausscheidet. Ausbeute 94 p. c. Die Umwandlung dieses Jodürs in $C_6H_5(CH_3)_3NOH$ lässt sich mittels $PbSO_4$ leicht bewerkstelligen; das dabei gebildete Trimethylphenylammoniumsulfat wird mit $Ba(OH)_2$ in das Hydroxyd überführt. Doch ist die Ausbeute relativ ungenügend: 45—60 p. c. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 448—50. Juni [Mai] St. Petersburg, Butleroff's Labor.)

A. Ladenburg, Ueber die *Alkamine.* Durch seine Versuche über das Tropin ist der Vf. zu der Annahme gekommen, dass diese Base eine Alkoholgruppe, OH, enthält, und dass diese Base ihm die Eigenschaft verleiht, bei der Behandlung mit Säuren Alkaloide zu bilden. Neuerlich nun hat Vf. eine Methode gefunden, welche gestattet, eine ganze Classe von Basen zu bilden, die, wie das Atropin die Fähigkeit besitzen, sich in salzsaurer Lösung zu ätherificiren, und wie das Tropin Aether zu geben, welche immer noch Basen sind und durch ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung den natürlichen Alkaloïden nahe stehen. Diese neuen Basen haben demnach eine doppelte Function, die eines Alkohols und eines Amins; dementsprechend nennt sie Vf. *Alkamine,* und die basischen Aether derselben *Alkameïne.*

Die Alkamine entstehen durch Einwirkung von Chlorhydrin auf secundäre Amine, eine Reaction, die bis jetzt noch nicht studirt wurde, während Würtz die Einwirkung des Ammoniaks, der primären und tertiären Basen auf das Chlorhydrin untersucht hat. Die Alkamine bilden sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit; es sind flüchtige, wohl charakterisirte Basen. Bis jetzt wurde dargestellt:

das Piperäthylalkamin, $C_7H_{15}NO$,
das Triäthylalkamin, $C_6H_{15}NO$,
das Diallyläthylalkamin, $C_8H_{15}NO$,
das Dipiperallylalkamin, $C_{13}H_{28}N_2O$,
das Piperpropylalkamin, $C_8H_{17}NO$.

In der vorliegenden Arbeit macht der Vf. einige kurze Angaben über die Eigenschaften dieser Base, indem er sich einen ausführlicheren Bericht darüber vorbehält.

Das *Piperäthylkamin* entsteht durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Piperidin. Es ist eine Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruche, löslich in Wasser und bei 199° unverändert siedend. Das Goldsalz, $C_7H_{15}NO,HCl,AuCl_3$, wurde dargestellt und analysirt. Wird seine salzsaure Lösung mit Säuren behandelt, so giebt es die entsprechenden Alkameïne, von denen Vf. bis jetzt nur das der Phenylessigsäure genauer untersucht hat. Dieses bildet ein fast unlösliches, in feinen Nadeln krystallisirendes Goldsalz, $C_{15}H_{21}NO_2,HCl,AuCl_3$, ein lösliches Platindoppelsalz, in Blättchen krystallisirend, ein krystallinisches, aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln sich abscheidendes Superjodid, $C_{15}H_{21}NO_2,4HJ_3$, und ein ziemlich lösliches Jodhydrat in kleinen, gut ausgebildeten Prismen.

Das *Jodäthylalkamin* destillirt bei 161°, ist eine klare, in Wasser lösliche Flüssigkeit und bildet sehr lösliche Salze. Es giebt mit Zimmtsäure ein Alkameïn, welches durch ein in Nadeln gut krystallisirendes, sehr wenig lösliches Pikrat charakterisirt ist.

Das *Diallyläthylalkamin*, isomer mit dem Tropin, ist eine bei 197° siedende Flüssigkeit, wenig löslich in Wasser, und giebt ein gut charakterisirtes Pikrat. Es lässt sich leicht in Alkameïn überführen, dessen Studium fortgesetzt wird.

Das *Dipiperallylalkamin*, $C_{10}H_{22}N_2O$, entsteht durch Einwirkung von Glycerindichlorhydrin auf Piperidin. Es ist eine zweiatomige Base, siedet unter geringer Zersetzung zwischen 280 und 290° und giebt ein sehr schönes Chloroplatinat von der Formel $C_{10}H_{22}N_2O, 2HCl, PtCl_4$.

Das *Piperpropylalkamin* wurde unter Anwendung von Propylenchlorhydrin dargestellt. Es siedet bei 197°. (C. r. **93**. 338—40. [16.*] Aug.)

R. T. Plimpton, *Active und inactive Amylamine,* entsprechend den activen und inactiven Gährungsalkoholen. (Journ. Chem. Soc. **39**. 331—36; C.-Bl. 1881. 404.)

E. Reboul, Untersuchungen über die *tertiären Monamine*. III. Abhandlung. Einwirkung von *Trimethylamin auf die Haloïdäther* der secundären und tertiären *Alkohole*. Die Thatsachen, welche Vf. vor Kurzem (S. 538) über die Einwirkung von Triäthylamin auf die verschiedenen gebromten Propylene mitgetheilt hat, führten ihn dazu, dieselbe Reaction auch auf die secundären und tertiären Brom- und Jodalkyle, welche das Jod in der Gruppe CH_2, resp. CH für Wasserstoff substituirt enthalten.

1. *Einwirkung auf Isopropyljodid.* Siedep. 91—92°. Das Triäthylamin reagirt in der Kälte nur äusserst langsam auf das Jodid $CH_3—CHJ—CH_3$; bei 100° und in geschlossenen Gefässen erfolgt der Angriff ein wenig rascher, und wenn man die Erhitzung eine längere Zeit fortsetzt, so lässt sich die Bildung von Triäthylamin-Jodhydrat, welches sich in krystallisirtem Zustande abscheidet, leicht constatiren; daneben tritt Propylengas auf. Die Reaction erfolgt also nach der Gleichung:

$$CH_3—CHJ—CH_3 + N(C_2H_5)_3 = N(C_2H_5)_3HJ + CH_3—CH = CH_2.$$

Vollzieht sich die Reaction bei Gegenwart von Alkohol, so tritt ausser dem Jodhydrat der tertiären Base noch *Isopropyläthyläther* auf, welcher durch Einwirkung des Alkohols auf das Isopropyljodid entsteht.

2. *Einwirkung auf Pseudobutylbromid.* Diese Verbindung erhält man leicht, wenn man 1 Mol. Trimethylcarbinol tropfenweise zu 1 Mol. Phosphorpentabromid hinzusetzt. Es entwickelt sich hierbei viel Bromwasserstoffsäure und durch Destillation trennt man das Bromid, $CBr\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, welches bei 73—74° siedet, von dem Phosphoroxybromid. Dieses Bromid wird in der Kälte durch Triäthylamin merklich angegriffen. Bei 100° und in geschlossenen Gefässen geht die Einwirkung ziemlich rasch von statten. Die Spaltung in Triäthylamin-Bromhydrat und Butylen erfolgt nach der Gleichung:

$$(CH_3)_3CBr + N(C_2H_5)_3 = N(C_2H_5)_3, HBr + CH_2 = C(CH_3)_2.$$

Auch hier bildet sich bei Gegenwart von Alkohol der entsprechende Aether: Aethylpseudobutyläther $(CH_3)_3—C—O—C_2H_5$ durch Einwirkung des Alkohols auf das Pseudobutylbromid. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, dass, während die Haloïdäther der primären Alkohole sich glatt und einfach mit Triäthylamin zu quaternären Ammoniumbromiden, resp. Ammoniumjodiden verbinden, die entsprechenden Verbindungen der secundären und tertiären Alkohole, wenigstens in ihren ersten Gliedern, unter gleichen Umständen ihr Brom oder Jod in Form von HBr oder HJ abgeben, welche sich mit dem Triäthylamin verbinden; zu gleicher Zeit entsteht der entsprechende zweiatomige Kohlenwasserstoff. (C. r. **93**. 69—72. [11.] Juli.)

Thermochemische Untersuchungen,

von

Carl von Than.

(Fortsetzung.)

Man sieht aus der Tabelle (s. vor. Nr.), dass am 14. April, als die Quecksilbersäule des Thermostaten $P = 596{,}1$ mm betrug, das durch Gefrieren aus dem Calorimeter hinausgedrängte Quecksilber per Minute 0,02 mg war. Dieser Werth blieb auch noch am anderen Tage constant. Als dagegen bei der fünften Beobachtung der Druck nur um 5 mm vermindert worden ist, änderte sich das Gefrieren des Calorimeters in Schmelzen um. Da das Schmelzen verhältnissmässig gross, nämlich —0,0161 per Minute war, so hob man am 16. den Druck um 2,6 mm. Hierauf verminderte sich das Schmelzen so weit, dass es für die Minute nur Tausendtel Bruchtheile des Milligramms betrug. Dieser Werth blieb in den nächsten Tagen constant und dem absoluten Werthe nach so gering, welcher innerhalb der gewöhnlichen Wägungsfehler lag.

Die Tabelle zeigt zugleich, dass der Gang des Calorimeters den Schwankungen des Barometers nicht unterworfen ist und blos von der Höhe der Quecksilbersäule des Thermostaten abhängt. Die Schwankungen des Barometers wirken nämlich auf das Calorimeter und auf den Thermostat ganz gleichmässig, sie beeinflussen daher das Resultat nicht. Ebenso sind kleinere Schwankungen der Zimmertemperatur auf den Gang des Calorimeters ohne Einfluss. Die Beständigkeit, die das Calorimeter bei dieser Einrichtung zeigt, ist überraschend und beweist deutlich, dass der Thermostat dem oben gedachten Zwecke vollkommen entspricht.

Seine Function ändert sich auch dann nicht, wenn man zur Füllung des Eisschrankes sichtlich unreinen, mehrere Wochen an der Erde gelegenen Schnee verwendet, ja sogar auch dann nicht, wenn man den Schnee absichtlich mit so viel Kochsalzlösung befeuchtet, dass das aus dem Eisschranke abfliessende Wasser eine starke Trübung mit Silbernitrat hervorbringt. Der Gebrauch des Thermostaten macht uns daher nicht nur von dem reinen Schnee, sondern auch von der Jahreszeit vollkommen unabhängig, wenn man in einer Eisgrube über einen gehörigen Vorrath an zerkleinertem Eis, oder noch besser im Winter gesammelten Schnee verfügt. Bezüglich der Präcision kann man mit geringer Mühe einen beliebigen Grad erreichen.

Bei richtiger Einstellung des Thermostaten und bei sorgfältiger Füllung des Eisschrankes ist die Erhaltung des neutralen Punktes so vollkommen, dass man bei gewöhnlichen Versuchen die Correction des Ganges des Calorimeters vernachlässigen kann. Es genügt vollständig, in ein paar Tagen einmal diesen Gang zu controliren. Nur wenn man den höchsten Grad der Genauigkeit zu erreichen wünscht, ist es nothwendig, die Correction jedesmal vor und nach dem Versuche zu bestimmen.

Die Höhe der Quecksilbersäule, welche dem neutralen Punkte entspricht, ändert sich jedoch mit der Zeit. So fand ich bei denselben Apparaten im Jahre 1879, also ein Jahr später, dass zur Erreichung des neutralen Punktes eine nahezu um 400 mm höhere Quecksilbersäule erforderlich war, als im Jahre 1878. Was diese bedeutende Aenderung verursacht, kann ich zur Zeit mit Sicherheit nic[ht an]geben, ich halte es aber für wahrscheinlich, dass dies grösstentheils daher [kommt,] weil nach längerer Zeit die Substanz des Glases im Calorimeter und im Thermostaten in ungleichem Maasse sich im Wasser löst, daher auch der S[...] punkt des

ises in den beiden Gefässen in verschiedener Weise verändert wird. Uebrigens t es auch möglich, dass andere Einflüsse mitwirken, namentlich bei den manchal auch in kürzeren Zeiträumen wahrnehmbaren, dann aber sehr unbedeutenden chwankungen. Ich glaube nach dem oben Angeführten, dass der Thermostat amentlich bei feineren Untersuchungen als eine werthvolle Verbesserung der carimetrischen Methode angesehen werden kann.

Zur Verbrennung des Knallgases diente ein 1,2 m langes Glasrohr *r* (Fig. 12 Nr. 37) von 10 mm Durchmesser mit 1,5 mm Wandstärke. Das Rohr war vierch umgebogen, so dass die gesammte Höhe etwa 30 cm ausmachte. Ich möchte asselbe kurz als Wärmerevolver bezeichnen. Dies hatte, wie man aus der Fig. 12 sieht, beinahe die ganze innere Eprouvette des Calorimeters ausgefüllt, in welcher unter eine zweiprocentige Kochsalzlösung getaucht war. Damit das Calorimeter dem neutralen oder in einem gegebenen Gleichgewichtszustande verharre, ist es nerlässlich, dass die Salzlösung der Eprouvette mit dem oberen Ende des Eiscyaders im Calorimeter genau in demselben Niveau *n* stehe. Steht die Salzlösung deutend höher oder niedriger, so stellt sich in beiden Fällen im Calorimeter eine eine Zunahme der Schmelzung, wahrscheinlich infolge der Wechselwirkung der arüber stehenden, etwas wärmeren Luftschicht ein. Das eine Ende des Wärmevolvers war über dem Niveau des Wassers mit einem capillaren Glashahne verhlossen. Am anderen Ende war ein grösserer Hahn *c* angebracht, dessen Hülse, ie aus der Figur zu sehen, nach unten geschlossen und nach oben verlängert war, dass das Wasser mit dem Schliffe nirgends in Berührung kommen konnte. Der chlüssel des Hahnes war so lang, dass derselbe von aussen bei *k* mit Leichtigkeit ngedreht werden konnte.

Das Volum des Wärmerevolvers zwischen den beiden Hähnen betrug 83,751 l. Die Ableitungsröhre des Wärmerevolvers *l* ging über dem Deckel des Calometers horizontal aus dem Eisschranke hinaus und führte zu einem aufgeschliffen Glaskölbchen *m* (Fig. 11), welches Phosphorpentoxyd enthielt. Dasselbe wurde n Zeit zu Zeit gewogen, damit man die Wärme des Wassers erfahren könne, elches durch das nachfolgende Auspumpen aus dem Wärmerevolver verdampft. iese geringen Wassermengen wurden bei der Bestimmung des Volums des verannten Knallgases berücksichtigt. Das von dem Kölbchen aufsteigende Gasleingsrohr setzte sich in einem horizontalen Theile *n* fort, an welchem die folgenden er Apparate angelöthet waren: 1. Ein grosses Manometer *o*, welches zur genauen essung des Anfangsdruckes der zu verbrennenden Gase diente; 2. das Vacuumdiometer *r*, welches zur Messung der nicht verbrannten Gase benutzt wurde; 3. ne Geissler'sche Luftpumpe, und 4. der elektrolytische Knallgasentwickelungsparat *z*.

Das zur Bestimmung des Anfangsdruckes der Gase dienende Manometer *o* stand aus einem grossen U-förmigen Rohre, dessen beide zu den Ablesungen beimmten Schenkel einen inneren Durchmesser von 2 cm hatten, damit ein jeder influss der Capillardepression beseitigt wurde. Nachdem das Ganze luftleer gempt worden war, hatte man das Manometer von *p* aus mit frisch ausgekochtem ecksilber vorsichtig gefüllt. Nach wiederholtem Auspumpen wurden die letzten uren der Luft durch das Quecksilber bei *q* in das darüber vorhandene Vacuum nausgedrückt und hierauf der Hahn *q* geschlossen. Sowohl zu Anfang, als auch ch Beendigung aller Versuche wurde das Manometer mit einem guten Geissler'hen Barometer verglichen und als tadellos befunden. Die Ablesungen geschahen mer mit einem ausgezeichneten Kathetometer von Perreaux, welches das Absen von 0,02 mm direct gestattete.

Das Vacuumeudiometer *r* ist ein zu sehr genauen gasometrischen Analysen

bestimmter Apparat, welcher hier zur Messung der nicht verbrannten Gase gedient hat. Derselbe wurde von dem dahingeschiedenen Dr. Geissler nach meinen Angaben in vorzüglicher Weise hergestellt. Er besteht aus zwei parallelen Röhren von 3 cm Durchmesser, die mit einander oben und unten durch geeignete Hähne in abschliessbaren Verbindungen stehen. Beide Röhren sind in Millimeter eingetheilt und genau calibrirt. Das untere Verbindungsrohr hat einen Fortsatz, welcher in das Quecksilber des Kolbens s untertaucht. Durch die seitliche Röhre t kann der Kolben mittels einer Wasserstrahlpumpe luftleer gepumpt werden, wodurch die Messung der Gase im verdünnten Zustande und daher sehr genau ermöglicht ist. Die beiden Hähne uu_1 haben eine rechtwinkelige Bohrung, während die Hähne vv_1 ausser der gewöhnlichen, auch eine Bohrung in der Richtung der Axe besitzen, so dass die Communication in allen Richtungen möglich ist. Das Vacuumeudiometer stand auf der rechten Seite mit dem Ableitungsrohre der Geissler'schen Pumpe x in Verbindung. Das linke Rohr des Eudiometers war während der Versuche vollkommen luftleer, während das rechte Rohr die zu messenden Gase enthielt. Man bestimmte hier die Temperatur, das Volum, und aus dem Unterschiede der Quecksilbersäulen die Spannung der Gase.

Die Geissler'sche Pumpe war durch das Rohr y, welches Phosphorpentoxyd enthielt, mit dem gemeinsamen Leitungsrohre n verbunden. Man konnte die Pumpe je nach der Stellung der Hähne einzeln oder zu gleicher Zeit mit dem Wärmerevolver, dem Vacuumeudiometer oder mit dem Knallgasapparate in Verbindung setzen. Aus dem Wärmerevolver konnte man auf diese Art die nach der Verbrennung zurückgebliebenen Gase mittels der Geissler'schen Pumpe ohne den geringsten Verlust in das Vacuumeudiometer hinüber pumpen.

Der Bunsen'sche Knallgasapparat z enthielt eine zehnprocentige, reine, verdünnte Schwefelsäure. Das Gas wurde zuerst durch die, conc. Schwefelsäure enthaltenden Kugeln, dann in der Röhre α durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Zerstörung des Ozons war in dem Rohre α eine 2 cm lange Schicht von grobem Manganhyperoxyd angebracht, wodurch auch die kleinsten Spuren dieses Gases entfernt wurden. (Forts. folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 40. Chemisches Central-Blatt. 5. Octbr. 1881.

[E]rscheint wöchentlich, der [J]ahrgang mit 6–8 Tafeln, [S]ach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Wilh. Schmid, Zur Kenntniss des *Urethans.* Im Jahre 1840 hat STENHOUSE eine [v]on ihm durch Einleiten von Chlor in alkoholische Cyanquecksilber- oder Cyanwasser[s]tofflösung erhaltene Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_{14}N_2Cl_2O_4$ beschrieben. Die molekulare Constitution dieser Verbindung wurde erst 30 Jahre später von C. BISCHOFF [e]rkannt, welcher zeigte, dass dieser Körper nichts anderes als Dichloräthylidenurethan: [C]$HCl_2.CH<{NH-CO-OC_2H_5 \atop NH-CO-OC_2H_5}$, sei. Sodann fand BISCHOFF, dass beim Einleiten von [C]hlor in stark cyanwasserstoffhaltigen und auf 0° abgekühlten Alkohol auch das Mono[c]hloräthylidenurethan entsteht, und stellte ferner nach dem Vorgange NENCKI's aus Ure[t]han und Aldehyden eine ganze Reihe ähnlich constituirter Verbindungen dar. Gelegentlich anderweitiger Versuche hat Vf. nun gefunden, dass durch directe Einwirkung [v]on Chlor auf Urethan, resp. Aethylidenurethan das Dichlor- und Monochloräthyliden[u]rethan leicht und in nahezu berechneter Menge erhalten werden können. Wird nämlich [t]rocknes Chlorgas in das auf 90–100° erwärmte Urethan in mässigem Strome eingeleitet, [s]o wird Chlor absorbirt, und das bei dieser Temperatur flüssige Urethan verwandelt sich [a]llmälig in eine feste, weisse, krystallinische Masse. Das neue Product, unlöslich in [W]asser, aber leicht löslich in Alkohol, wird durch Umkrystallisiren aus 50 procent. Al[k]ohol leicht rein in Form feiner weisser Nadeln erhalten, welcher die Zusammensetzung [d]es Dichloräthylidenurethans hat. Schon die Resultate der Analysen machten es sehr [w]ahrscheinlich, dass dieser Körper mit dem von STENHOUSE aus Chlor und alkoholischen [C]yanquecksilber- oder Cyanwasserstofflösungen dargestellten, und von C. BISCHOFF als [D]ichloräthylidenurethan erkannten Körper identisch sei. Der vollständigen Sicherheit [h]alber wurde der STENHOUSE'sche Körper durch Einleiten von Chlor in alkoholische [C]yanquecksilberlösung dargestellt. Die Reaction verlief ganz wie STENHOUSE dieselbe [b]eschrieben; die entstandene Verbindung wurde umkrystallisirt und mit der vom Vf. aus [C]hlor und Urethan dargestellten verglichen. Beide Körper krystallisiren in langen, feinen [u]nd farblosen Nadeln. Mit conc. Schwefelsäure gelinde erwärmt, lösen beide Körper sich [u]nter geringer Bräunung auf und werden durch Wasser anscheinend unverändert wieder [a]usgefällt. Wurden beide Körper mit conc. Schwefelsäure stärker erwärmt, so gaben die[s]elben einen stechenden, an Chloral erinnernden Geruch. Der Schmelzpunkt des STEN[H]OUSE'schen Körpers wurde bei 120°, der des vom Vf. erhaltenen bei 122° (uncorrigirt) [g]efunden. Was die Verschiedenheit der Schmelztemperaturen anbetrifft, so hält er den [v]on ihm bei 122° gefundenen für richtiger, da die aus Chlor und Urethan dargestellte [S]ubstanz bedeutend leichter rein erhalten werden kann, als die nach dem STENHOUSE'[s]chen Verfahren erhaltene. Aus der sonstigen Uebereinstimmung der beiden Substanzen [g]eht zweifellos ihre Identität hervor. Die Bildung der Verbindung aus Chlor und Urethan [k]ann man sich nach folgendem Schema erklären:

$$C_3NH_7O_2 + Cl_6 = C_2Cl_2H_2O + COCl_2 + NH_4Cl + HCl,$$
Dichloraldehyd,

und in der zweiten Phase:

$$[C_3NH_7O_2]_2 + C_2Cl_2H_2O = C_8H_{14}O_4N_2Cl_2 + H_2O.$$

Das Chlorkohlenoxyd setzt sich dann mit Wasser sofort zu Kohlensäure und Salzsäure um. In der That entsteht dabei, wie sich Vf. überzeugt hat, ausser Dichloräthylidenurethan nur noch Chlorammonium und Kohlensäure. Die Ausbeute an der ersten Verbindung beträgt 80 p. c. der berechneten Menge.

Es war nun von Interesse, zu erfahren, ob durch die Einwirkung von Chlor auf Aethylidenurethan ebenfalls der STENHOUSE'sche Körper entstehen werde. Zu dem Zwecke wurde trocknes Chlorgas in eine gesättigte Lösung von Aethylidenurethan in absolutem Alkohol eingeleitet, bis die Flüssigkeit, welche sich dabei auf 60—70° erwärmte, auch nach dem Abkühlen kein Chlor mehr absorbirte. Wasserzusatz fällt nun aus der alkoholischen Lösung einen weissen krystallinischen Körper, der durch Umkrystallisiren aus 50 p. c. Alkohol gereinigt wurde. Derselbe krystallisirt in feinen farblosen Nadeln und schmilzt bei 148° (uncorrigirt). Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen, welche keinen Zweifel lassen, dass die durch Einleiten von Chlor in alkoholische Aethylidenurethanlösung erhaltene Substanz identisch ist mit dem früher von C. BISCHOFF aus Monochloracetal und Urethan dargestellten Monochloräthylidenurethan: $CH_2Cl.CH<\begin{matrix}NH-CO-OC_2H_5\\NH-CO-OC_2H_5\end{matrix}$. Ebenso stimmt der von BISCHOFF bei 147° gefundene Schmelzpunkt damit überein. Auch hier beträgt die Ausbeute an Monochloräthylidenurethan wenigstens 80 p. c. der berechneten Menge. Die Bildung des Chloräthylidenurethans erfolgt demnach durch einfache Substitution nach folgender Gleichung:

$$CH_3.CH<\begin{matrix}NH-CO-OC_2H_5\\NH-CO-OC_2H_5\end{matrix} + 2Cl = CH_2Cl.CH<\begin{matrix}NH-CO-OC_2H_5\\NH-CO-OC_2H_5\end{matrix} + HCl.$$

WILLM und WISCHIN (Ann. Chem. Pharm. **147.** 154) geben an, dass durch „Zusammenbringen" von Aldehydammoniak mit Chlorkohlensäureäther, Urethan, Aldehyd und Salzsäure entstehen gemäss der Gleichung:

$$CH_3.CH<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + Cl.CO-OC_2H_5 = NH_2-CO-OC_2H_5 + CH_3.CHO + HCl.$$

Da Vf. für die oben beschriebenen Versuche grössere Quantitäten Aethylidenurethan nach NENCKI's (Ber. Chem. Ges. **7.** 158) Vorschrift darstellte, und gerade bei Gegenwart von Salzsäure, Aldehyd mit Urethan sich unter Wasseraustritt zu Aethylidenurethan vereinigen, so war die obige Angabe von WILLM und WISCHIN befremdend, insofern in der Reaction von Chlorkohlensäureäther auf Aldehydammoniak alle zur Bildung des Aethylidenurethans nöthigen Bedingungen zusammentreffen. Dass in der That die Umsetzung zwischen Chlorkohlensäureäther und Aldehydammoniak in dem zuletzt angedeuteten Sinne stattfindet, geht aus Folgendem hervor. 32 g Chlorkohlensäureäther und 25 g Aldehydammoniak (äquivalente Mengen) wurden 3 Tage lang in einem lose verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Das Aldehydammoniak löste sich zuerst auf, und unter Entwickelung von Wärme erstarrte die Lösung nach dieser Zeit zu einem weissen Krystallbrei. Die gebildete Substanz wurde durch Waschen mit Benzol von dem noch anhängenden Chlorkohlensäureäther befreit und durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem Wasser gereinigt. Die zur Elementaranalyse über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen, welche mit der Formel des Aethylidenurethans, $C_8H_{16}N_2O_4$, stimmten. Der Schmelzpunkt liegt bei 125° (uncorr.). Die Substanz ist demnach mit dem von NENCKI durch Einwirkung von Aldehyd auf Urethan erhaltenen Aethylidenurethan identisch. Vf. hat vielfach Aethylidenurethan aus Chlorkohlensäureäther und Aldehydammoniak bereitet. Es ist dabei zu beachten, dass die Reaction möglichst langsam bei niedriger Temperatur erfolge. Wird das Gemisch der beiden Substanzen gelinde erwärmt, so findet eine stürmische Reaction statt; es entweicht Aldehyd und in der Flüssigkeit findet sich Urethan. Wie schon hervorgehoben, zerfällt Aethylidenurethan, mit Salzsäure erwärmt, rasch in Aldehyd und Urethan. Wahrscheinlich haben auch WILLM und WISCHIN Chlorkohlensäureäther auf Aldehydammoniak bei höherer Temperatur einwirken lassen, und deshalb nicht Aethylidenurethan, sondern Aldehyd und Urethan erhalten. (Journ. prakt. Chem. **24.** 120—25. 27. Juli. Bern.)

J. Herzig, Notiz über *cyansaures Biuret.* Vf. erhielt bei der Darstellung von Biuret wiederholt wasserfreie Krystalle, welche er für cyanursauren Harnstoff ansah. Es zeigte sich aber bei der genaueren Untersuchung, dass dieselben cyanursaures Biuret darstellen.

)urch Trennung mit Barythydrat in der Kälte wurde daraus die quantitative Menge iuret und Cyanursäure dargestellt. Vergleichende Versuche mit seinem Präparate und yanursaurem Harnstoff (aus Harnstoff und Cyanursäure) zeigten deutlich die Verschieenheit beider Körper. Ein bemerkenswerthes Verhalten zeigt Biuret gegen unterbromigaures Natrium, indem bei dieser Reaction constant nur zwei Drittel des Gesammtstickstoffes als solcher auftraten, so dass der Schluss gerechtfertigt erscheint, dass der Stickstoff der Imidgruppe in diese Reaction nicht eingeht. (Wien. Anz. 1881. 151. [17.*] Juni. Vien, BARTH's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 410—15.)

J. Herzig, Beiträge zur Kenntniss der *Trygensäure.* Vf. unternahm die Untеruchung dieser Verbindung, um einerseits die merkwürdige, von LIEBIG und WOEHLER eobachtete Bildung von Chinolin bei der trocknen Destillation aufzuklären, andererseits ber durch andere Reactionen Beweise für oder gegen die bisher geläufige Betrachtung er Trygensäure als Aethylidenbiuret aufzubringen. Er fand, dass sie allen Stickstoff bei er Behandlung mit Barythydrat als Ammoniak abgebe, wie es bekanntlich Harnstoff und iuret auch thun. Bei der trocknen Destillation wurden sehr viel Ammoniak, resp. caraminsaures Ammon, und nur sehr geringe Mengen einer öligen Base gebildet, welche ornehmlich aus Collidin besteht. Die Identität des letzteren mit dem Aldehydcollidin on BAEYER und ADOR wurde sehr wahrscheinlich gemacht. Bei der Einwirkung von odmethyl und Methylalkohol zersetzt sich die Trygensäure und liefert Kohlensäure, viel mmoniak und nur sehr wenig Methylamin. Durch specielle Versuche wurde auch dieelbe Zersetzung beim Harnstoff und Biuret constatirt.

Auch mit Säuren zersetzt sich die Trygensäure ähnlich wie die beiden bereits geannten Verbindungen. Da das allgemeine Verhalten der Trygensäure dem des Harntoffes und Biurets sehr ähnlich ist, kommt Vf. zu dem Schlusse, dass die Trygensäure ehr wahrscheinlich wirklich als Aethylidenbiuret anzusehen sei. Mit Rücksicht auf das 'erhalten der Trygensäure gegen unterbromigsaures Natrium, mit welchem sie fast gar einen Stickstoff entwickelt, glaubt der Vf. aber die bisher gebrauchte Formel:

$$NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}N{=}CH.CH_3 \text{ in } \underbrace{NH{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH}_{CH.CH_3}$$

mwandeln zu sollen. Vorausgesetzt nämlich, dass der Stickstoff der Imidgruppe bei arnstoffähnlichen Körpern nicht entwickelt werde, was beim Biuret in der That der Fall st, dürfte die Trygensäure mit unterbromigsaurem Natrium gar keinen Stickstoff entwickeln, 'ährend sie sonst bei den anderen Reactionen sich genau wie Biuret verhalten müsste.)iese Formel findet noch eine Stütze in dem glatten Uebergange der Trygensäure in 'yanursäure bei der Oxydation, welche im Sinne folgender Gleichung vor sich geht:

$$\underbrace{NH{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH}_{CH\,.\,CH_3} + O_5 = \underbrace{NH{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH}_{CO} + CO_2 + 2H_2O$$

Wien. Anz. 1881. 150—51. [17.*] Juni. Wien, BARTH's Lab.; Monatsh. f. Chemie **2.** 98—409.)

M. Conrad und **M. Guthzeit,** Ueber *Barbitursäure.* Barbitursaures Silber, mit Jodiethyl behandelt, giebt Dimethylbarbitursäure, identisch mit der von E. MULDER aus Ialonsäure und Dimethylharnstoff dargestellten Verbindung. Durch Zersetzen mit Kaliauge geht sie in Dimethylmalonsäure (Schmelzp. 185°) über. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1643 is 1645. 25. [9.] Juli. Aschaffenburg.)

C. Friedel und **C. Vincent,** Ueber die *Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf enzol bei Gegenwart von Chloraluminium.* Es bildet sich zuerst ein Dichlordiphenyliethan und ein gechlortes Triphenylmethan, welche sich durch Einwirkung von Wasser ı Benzophenon und Triphenylcarbinol umsetzen. Das gechlorte Triphenylmethan giebt urch Einwirkung von Alkohol den Aethyläther des Triphenylcarbinols. (Bull. Par. **36.** . [27.*] Mai. Paris, Soc. Chim.)

W. D. Schoonmaker und **J. A. Van Mater,** Ueber *Dinitroparadibrombenzole und hre Derivate:* β-Dinitroparabromphenetol, $C_6H_2(NO_2)_2BrOC_2H_5$. (Amer. Chem. Journ. **3.** 84—88. Juni.)

R. Allert, Ueber *Abkömmlinge des m-Chlornitrobenzols und der o-Chlorbenzolsulfonäure.* m-Chlornitrobenzol vom Schmelzp. 44,4° wurde durch rauchende Schwefelsäure ı m-Chlornitrobenzolsulfonsäure umgewandelt und deren Kalium-, Barium- und Bleisalz argestellt. Das erstere wurde durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in m-Chlorітrosulfobenzolchlorid übergeführt und aus diesem durch Reduction mit Zinn und Salzäure das salzsaure m-Chloramidophenylmercaptan, $C_6H_3Cl(NH_2)SH$, dargestellt. Da der 'f. auf diese Weise ein Mercaptan zu erhalten hoffte, welches durch Einwirkung organiсher Säuren oder Säurechloride analoge Basen geben würde, wie sie A. W. HOFMANN

aus dem salzsauren o-Chloramidophenylmercaptan erhalten hat, so unterwarf er jenes dieser Reaction, konnte jedoch die erwarteten Basen nicht erhalten. Das Mercaptan konnte also nicht das gewünschte sein, in welchem die Amido- und Sulfhydratgruppe in der Ortho-Stellung zu einander stehen. Auch das aus der m-Chlornitrobenzoldisulfonsäure dargestellte Mercaptan, $C_6H_2Cl(NH_2)(SH)_2$, konnte nicht in eine Methenylbase umgewandelt werden; ebenso wenig gelang dies mit dem salzsauren Chloramidophenylmercaptan, welches aus o-Chlorbenzolsulfonsäure (durch Eintragen von Chlorbenzol in rauchende Schwefelsäure dargestellt) gewonnen worden war, indem man diese zuerst durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelte, letzteres nitrirte und das Product mit Zinn und Salzsäure reducirte. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1434—38. 11. Juli. [23. Juni.])

Jul. Post und **Chr. G. Meyer,** Ueber *m-Chlornitro- und m-Chloramidobenzolsulfosäuren.* Bezugnehmend auf vorstehende Arbeit von Allert geben die Vff. eine vorläufige Mittheilung über die Sulfurirung des m-Chlornitrobenzols. Hierbei entstehen zwei isomere Säuren, die sich durch Behandlung des Gemisches der Bariumsalze mit Alkohol leicht trennen lassen, da das eine Salz in Alkohol löslich ist, das andere nicht. Beide Säuren, sowie die daraus dargestellten Amidosäuren sind durch eine Reihe von Salzen charakterisirt worden. Bei der Sulfurirung von m-Chloramidobenzol scheint nur eine Monosulfosäure, daneben aber eine Chloramidobenzoldisulfosäure zu entstehen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1605—7. 25. [16.] Juli.)

J. Limpricht und **H. Wilsing,** Ueber eine *Hydrazotetrasulfobenzolsäure.* Dieselbe wurde durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Hydrazodisulfobenzolsäure erhalten. Vf. stellte dar: das Barium-, Kalium- und Natriumsalz. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1543—44. 11. Juli. [29. Juni.] Greifswald.)

J. Barzilowsky, Zur *Geschichte der Toluolazoproducte.* Perkin (**80.** 532) erhielt bei der Oxydation von Paratoluidin Resultate, die jenen des Vf's. (Z. rusk. chim. obsc. **5.** 354; **7.** 221; **10.** 81) widersprechen. Aus diesem Grunde wiederholte Vf. die diesbezüglichen Versuche genau nach Perkin's Angabe, ohne aber dessen Behauptungen bestätigen zu können. Jenes Oxydationsproduct des Paratoluidins, dem Vf. die Formel

$$\begin{array}{l} C_7H_7N \\ \quad \| \\ C_7H_6N \\ \quad | \\ C_7H_6N \\ \quad \| \\ C_7H_7N \end{array}$$

beilegte und dessen Schmelzp. zu 244° (Perkin 216—220°) fand, ist nach Perkin eine Base $(C_7H_6)_3H_3N_3$, verbindet sich als solche mit Säuren und liefert ein Platinsalz: $(C_{21}H_{21}N_3)H_2PtCl_6$.

Vf. bestreitet nun diese beiden Angaben; die „Base“ löst sich in Säure nur unter Zersetzung auf, aus dem „Platinsalze“ kann die ursprüngliche Verbindung nicht wiedererhalten werden, sondern lediglich harzartige Körper. Das zweite Oxydationsproduct Perkin's, vom Schmelzp. 175° und der Formel $(C_7H_6)_3.C_7H_7.H_2N_3$ zu erhalten, gelang dem Vf. durchaus nicht, und er bestreitet dessen Existenz unter den Producten. Das Paraazotoluol (Schmelzp. 144°) betreffend, hat P. bemerkt, dass ihm von den Entdeckern ein zu niedriger Schmelzp., 137°, beigelegt worden sei, er (Perkin) habe zur Controle durch Reduction von p-Nitrotoluol den Körper neu dargestellt und den Schmelzp. = 143° gefunden, ohne zu wissen, dass dieser Gegenstand schon vor 11 Jahren durch Petrieff (**70.** 357) seine Erledigung fand. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 450—52. Juni. [29. März.] Kiew.)

J. Essner, Ueber *Amylbenzol.* Ein bei 185—190° siedendes Amylbenzol wurde durch Einwirkung von salzsaurem Amylen auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium erhalten. Ein anderes Amylbenzol von demselben Siedepunkte, welches auch mit dem vorigen identisch zu sein scheint, entstand durch Einwirkung von Amylen auf ein Gemenge von Benzol und Chloraluminium. Das erstere ist identisch mit dem von Friedel und Crafts durch Einwirkung von inactivem Amylchlorid erhaltenen, und Vf. nimmt deswegen an, dass unter dem Einflusse des Chloraluminiums das Amylchlorid in das tertiäre Amylenchlorhydrat umgewandelt worden ist. Das von letzterem derivirende Amylbenzol, welches ein flüssiges Bromid giebt, würde isomer mit dem von Tollens und Fittig entdeckten sein, dessen Bromderivat fest ist und bei 140° schmilzt. (Bull. Par. **36.** 130. 20. Aug. [8. Juli.] Paris. Soc. Chim.)

Guido Goldschmiedt, Ueber einige neue *aromatische Kohlenwasserstoffe.* Vf. hat die Anwendbarkeit der Zincke'schen Reaction auf höhere Kohlenwasserstoffe, welche nicht der Benzolreihe angehören, untersucht und durch Einwirkung von Benzylchlorid auf solche bei Gegenwart von Zinkstaub neue Verbindungen erhalten. Diphenyl giebt hierbei zwei isomere Kohlenwasserstoffe, $C_{19}H_{16}$, von welchen einer, bei 85° schmelzend, als *Parabenzyldiphenyl* erkannt wurde, nachdem er bei der Oxydation ein *Phenylbenzophenon* liefert, welches bei weiterer Einwirkung von oxydirenden Agentien die bereits bekannte Parabenzoylbenzoësäure liefert. Für das gleichzeitig entstehende Isobenzyldiphenyl vom Schmelzp. 54° ist die Orthostellung wahrscheinlich. Aus Fluoren wurde *Benzylfluoren*, $C_{20}H_{16}$, dargestellt. Phenanthren giebt *Benzylphenanthren*, $C_{21}H_{16}$, aus welchem bei der Oxydation Phenanthrenchinon und Benzoësäure unter Spaltung des Mo-

leküls entstehen. Stilben lieferte ausser Anthracen keine krystallinischen Reactionsproducte. (Wien. Anz. 1881. 152. [17.*] Juni. Wien, BARTH's Laborat.; Monatsh. für Chem. **2.** 432—47.)

Almedingen, *Hexamethylbenzol aus Crotonylen.* Wird Crotonylen — aus Pseudobutylen dargestellt — mit Schwefelsäure (3 Thle. Säure, 1 Thl. Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, so scheidet sich als krystallinische Masse Hexamethylbenzol, $C_6(CH_3)_6$ (Schmelzp. 163°) aus. Im flüssig gebliebenen Theile wurde Aethylmethylketon constatirt. Aethylmethylketon (synthetisch aus Chloracetyl dargestellt), lieferte bei gleicher Behandlung keinen krystallinischen Kohlenwasserstoff. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 392. Juni.)

M. Lwow, *Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung.* Das von ALMEDINGEN besprochene Crotonylen wurde vor 2 Jahren von J. V. LERMONTOWAJA dargestellt, welcher fand, dass Pseudobutylenbromid, $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$, mit alkoholischer Lauge hauptsächlich Pseudocrotylbromid, C_4H_4Br, liefert, das behufs Umwandlung in C_4H_6 (nach ALMEDINGEN wahrscheinlich Dimethylacetylen) mit Natriumalkoholat digerirt wird. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 392. Juni.)

Sarrau und **Vieille,** Untersuchungen über die *Zersetzung des pikrinsauren Kaliums.* Die Versuche ergaben, dass bei einer mittleren Dichte der Producte gleich 0,5, die Zersetzung der folgenden Gleichung entspricht:

$$8C_{12}H_2K(NO_4)_3O_2 = 2KCy + 6CO_2KO + 21CO_2 + 52CO + 22N + 3C_2H_4 + 4H + 7C.$$

(C. r. **93.** 61—62. [11.*] Juli.)

Th. Zincke, Ueber die Einwirkung von *Aminen auf Chinone.* 3. Mittheil. (s. S. 334). Durch Einwirkung von β-Naphtochinon auf Anilin entsteht β-Naphtochinonanilid, $C_{10}H_5O_2(NHC_6H_5)$, in feinen, langen, hellrothen Nadeln, welches die Eigenschaften einer schwachen Säure hat. Verschiedene Metallverbindungen, sowie den Methyläther, hat Vf. dargestellt. Beim Erhitzen mit Eisessig geht es in α-Naphtochinonanilid über, doch entsteht hierbei gleichzeitig durch Abspaltung des Anilinrestes etwas gewöhnliches Oxynaphtochinon. Die Versuche mit Toluidin und Naphtylamin werden fortgesetzt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1493—97. 11. [1.] Juli. Marburg.)

Max Wittenberg, *Einwirkung der Schwefelsäure auf Citronensäure und Resorcin.* Werden 1 Thl. bei 150° getrockneter Citronensäure, 1 Thl. Resorcin und 2,5 Thle. englischer Schwefelsäure in einem geräumigen Kolben im Oel- oder auf dem Sandbade allmälig erhitzt, so geräth die Schmelze in starkes Schäumen, wobei ausser Wasser hauptsächlich Kohlenoxyd, daneben Kohlensäure und schweflige Säure entweichen. Bei Anwendung von 60 g Citronensäure, 60 g Resorcin und 150 g conc. Schwefelsäure wurde die Schmelze etwa eine Stunde lang auf 180° erhitzt, bis das Schäumen nachgelassen und die Schmelze kleinblasig geworden. Bei Anwendung von 15 g Citronensäure genügt ein halbstündiges Erhitzen auf 180°. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Das neue Product scheidet sich hierbei als stark braun gefärbte, zum Theil harzige Masse ab. Nach mehrstündigem Stehen wird filtrirt und der auf Fliesspapier getrocknete Filterrückstand mit etwa 3—5 proc. Salzsäure ausgezogen. Aus der heiss filtrirten salzsauren Lösung scheidet sich beim Erkalten die neue Substanz krystallinisch aus. Die abfiltrirten Krystalle werden durch 2—3 maliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, leicht rein erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 15 p. c. der nach der weiter unten mitgetheilten Gleichung berechneten Menge. So lange das entstandene Product nicht ganz rein ist, löst es sich in Alkalien mit weinrother Färbung und fluorescirt blaugrün. Ist der Körper ganz rein, so ist die alkalische Lösung farblos und hat eine reine, schön blaue Fluorescenz. Die Substanz krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln. Sie enthält Krystallwasser, welches sie aber schon an der Luft verliert. Die Elementaranalysen des bei 100—110° getrockneten Präparates ergaben Zahlen, welche der Formel $C_{21}H_{18}O_6$ entsprechen.

Die Substanz, welche Vf. wegen ihrer schönen blauen Fluorescenz „*Resocyanin*" nennt, ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in heissem, ziemlich leicht löslich in Alkohol und wenig löslich in Aether. In Capillarröhrchen schmilzt sie bei 185°. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Kalte, alkoholische Lösung des Resocyanins giebt, mit Bromdampf oder Bromwasser im Ueberschusse versetzt, ein krystallinisches Substitutionsproduct, das Resocyaninhexabromid, das, aus Alkohol umkrystallisirt, schwach rosarothe, glänzende Blättchen darstellt. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich und schmelzen in Capillarröhrchen bei 250° unter theilweiser Zersetzung. Die lufttrocknen Krystalle verlieren über Schwefelsäure nichts mehr an Gewicht; sie enthalten also kein Krystallwasser.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Resocyanin wurde ein krystallinisches Nitroderivat erhalten, welches noch nicht analysirt ist. Mit dem doppelten Gewichte Essig-

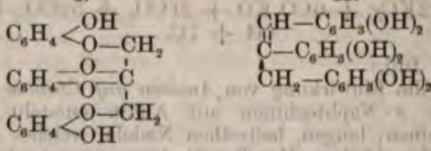
säureanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, giebt das Resocyanin ein Diacetylderivat, $C_{21}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$, das beim Erkalten der Lösung in langen, atlasglänzenden, weissen Nadeln sich ausscheidet. Dieses schmilzt in Capillarröhrchen bei 150°. In Wasser ist es sehr schwer löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether. Von verdünnter Natronlauge in der Kälte wird es nicht gelöst, und erst beim Erwärmen erfolgt die Lösung, jedoch unter Zersetzung.

Betrachtet man nun die Zusammensetzung des Resocyanins und die bei seiner Bildung auftretenden Gase, so unterliegt es kaum einem Zweifel, dass das auftretende Kohlenoxyd von der Citronensäure abgespalten wird, und dass die Reaction hier nach folgender Gleichung geschieht:

$$C_6H_8O_7 + 3C_6H_6O_2 = C_{21}H_{18}O_6 + 3CO + 4H_2O.$$

Das Auftreten von Kohlensäure und schwefliger Säure gehört einer secundären Reaction an, indem ein Theil der Citronensäure zerstört wird, und andererseits das Kohlenoxyd bei der hohen Temperatur mit SO_3 sich zu CO_2 und SO_2 umsetzt. Zieht man ferner den Umstand in Betracht, dass das Resocyanin nur zwei durch Acetyl ersetzbare Hydroxylwasserstoffe enthält, so ergiebt sich als die wahrscheinlichste Structurformel des Resocyanins:

I. II.



Die Substanz wäre demnach eine Aetherart, entstanden durch Verbindung von drei Resorcinmolekülen mit Propan, (C_3H_8), unter Austritt von 4 Mol. Wasser. Eine andere mögliche Structurformel des Resocyanins wäre obige unter II. Der Umstand aber, dass nur zwei Wasserstoffe des Resocyanins durch Acetyl ersetzbar sind, spricht zu Gunsten der ersten Annahme. (Journ. prakt. Chem. **24.** 125—28. 27. Juli. [Juni.] Bern.)

C. Brunner, Ueber directe Einführung von *Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.* 5. Abhandlung. Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon. Der Vf. weist nach, dass durch die Einwirkung von doppelt kohlensaurem Kali auf Toluhydrochinon eine neue Säure von der Formel $C_8H_8O_4$ sich bildet, welche theils durch ihren Schmelzpunkt (206°), theils durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser sich von den schon bekannten Säuren obiger Formel unterscheidet, und nennt sie *Homooxysalicylsäure.* Nach der Anführung der Darstellungs- und Reinigungsmethoden, sowie der Eigenschaften dieser Säure beschreibt der Vf. mehrere Salze derselben und zeigt, dass beim Erhitzen der Verbindung mit conc. Schwefelsäure ein Condensationsproduct von der Formel $C_{16}H_{12}O_6$ sich bildet, welches bei der Destillation über Zinkstaub ein festes, in Alkohol, Essigsäure und Schwefelkohlenstoff lösliches Destillationsproduct liefert. (Wien. Anz. 1881. 153. [17.*] Juni. Wien, BARTH's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 458—67.)

C. Senhofer und **F. Sarlay,** Ueber *directe Einführung von Carboxylgruppen in Phenole und aromatische Säuren.* IV. Abhandlung. Verhalten des Hydrochinons gegen doppeltkohlensaures Kali. Die Vff. führen Hydrochinon durch doppeltkohlensaures Kali in *Oxysalicylsäure* über und beschreiben die Darstellung und Eigenschaften mehrerer Salze derselben, zugleich zeigen sie, dass durch die gleichzeitige Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid auf Oxysalicylsäure eine *Sulfooxysalicylsäure* sich bildet, und beschreiben auch von letzterer mehrere Salze. (Wien. Anz. 1881. 152. [17.*] Juni. Wien, BARTH's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 448—57.)

P. Weselsky und **R. Benedikt,** Ueber *Hydrochinon- und Orcinäther.* Die Vff. haben in den Abhandlungen über Resorcinfarbstoffe (S. 462) und Pyrogallussäureäther (S. 318) begonnen, systematische Versuche über die Einwirkung des WESELSKY'schen Reagens * auf Phenoläther mitzutheilen und nun zunächst die Hydrochinon- und Orcinäther in Untersuchung gezogen. Obwohl die damit erzielten Resultate kein besonderes theoretisches Interesse besitzen, glauben sie, doch zur Vervollständigung ihrer früheren Arbeiten in Kürze mittheilen zu sollen.

Hydrochinon. Aus dem Hydrochinonmonomethyl- und -äthyläther wurden je drei Körper isolirt.

---

* *Nach Abschluss der vorliegenden Untersuchung haben die Vff. gefunden, dass das WESELSKY'sche Reagens meist mit Vortheil durch rothe rauchende Salpetersäure ersetzt werden kann.*

Der eine scheidet sich aus der ätherischen, mit grüner Salpetersäure versetzten Lö-
ıng in gelben Nadeln ab, die Ausbeute war aber so gering, dass Analysen nicht vorge-
ommen werden konnten. Das aus dem Hydrochinonmonoäthyläther gewonnene Product
chmolz nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 213°C. unter Zersetzung. Es
t unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in kalter Kalilauge. Beim Erwärmen mit
Kalilauge giebt es eine rothe Lösung, in welcher Säuren einen amorphen flockigen Nie-
erschlag erzeugen. Vielleicht steht dieser Körper in Beziehung zur Nitranilsäure. Die
therischen Mutterlaugen enthalten noch zwei Producte, einen mit Wasserdämpfen flüch-
igen Mononitro- und einen nicht flüchtigen Dinitrohydrochinonäther. Man kann sie da-
er nach der in den früheren Abhandlungen beschriebenen Weise trennen. Sie werden
urch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Mononitrohydrochinonmonomethyläther, $C_6H_3.NO_2.OCH_3.OH$. Orangegelbe Nadeln,
ie bei 83° schmelzen und dem O-Nitrophenol ähnlich riechen.

Dinitrohydrochinonmonomethyläther, $C_6H_2(NO_2)_2.OCH_3.OH$. Trübgrünliche flache
Nadeln vom Schmelzp. 102°. Löst sich in warmer Kalilauge auf, beim Erkalten krystal-
siren lange, lebhaft grün glänzende Nadeln des Kalisalzes aus.

Mononitrohydrochinonmonoäthyläther, $C_6H_3.NO_2.OC_2H_5.OH$. Hochgelbe Nadeln vom
Schmelzp. 83° und dem Geruche der flüchtigen Nitrophenole.

Hydrochlorat des Monoamidohydrochinonäthyläthers, $C_6H_3.NH_2.OC_2H_5.OH.HCl$, durch
Reduction der Nitroverbindung gewonnen, bildet grosse, compacte Krystalle. Seine Lö-
ungen sind ziemlich luftbeständig.

Dinitrohydrochinonmonoäthyläther, $C_6H_2.(NO_2)_2.OC_2H_5.OH$. Bräunlichgelbe Nadeln
om Schmelzp. 71°C.

Orcin. Orcinmono- und -diäthyläther gaben dieselben Producte, und zwar flüchtigen
nd nicht flüchtigen Mononitroorcinmonoäthyläther und in geringer Menge einen äther-
slichen Farbstoff. Die Trennung und Reinigung dieser Körper wurde genau nach dem
eim Resorcin eingehaltenen Verfahren vorgenommen. Der in Aether lösliche Farbstoff kry-
tallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, ziegelrothen Nadeln. Sie sind in Kalilauge un-
slich, conc. Schwefelsäure löst sie mit prachtvoll blauvioletter Farbe auf.

Flüchtiger Mononitroorcinmonoäthyläther, $C_6H_2.NO_2.CH_3.OC_2H_5.OH$. Feine gelbe
Nadeln, die bei 54° schmelzen.

Nicht flüchtiger Mononitroorcinmonoäthyläther, $C_6H_2.NO_2.CH_3.OC_2H_5.OH$. Gelbe Na-
eln vom Schmelzp. 103°. (Monatsh. f. Chem. **2**. 369—71. [2.*] Juni. Wien, technische
Hochschule.)

J. Gust. Schmidt, Ueber die *Einwirkung des Acetons auf Furfurol und auf Bitter-
mandelöl* bei Gegenwart von Alkalilauge. Aus Aceton und Furfurol entsteht ein neuer
Körper von der Formel $C_{21}H_{20}O_6$, wahrscheinlich nach dem Schema:

$$3C_5H_4O_2 + 2C_3H_6O = C_{21}H_{20}O_6 + 2H_2O,$$

us Aceton und Bittermandelöl (vergl. S. 311) ein Körper von der elementaren Zusammen-
etzung $C_{41}H_{34}O_3$. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1459—61. 11. Juli. [27. Juni.] Zürich.)

R. D. Coale und **Ira Remsen**, *Oxydation der Sulfaminmetatoluylsäure* in alkalischer
nd in saurer Lösung. Früher war gezeigt worden, dass die Sulfaminparatoluylsäure in
lkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat in das eigenthümliche Anhydrid der Sulf-
minterephtalsäure (Terephtalsulfinid) umgewandelt wird, während sie in saurer Lösung
ulfoterephtalsäure giebt. Diese Resultate waren die Veranlassung, die Versuche auch
nit Sulfaminmetatoluylsäure auszuführen, was um so wünschenswerther war, als sich eine
Meinungsverschiedenheit über die Natur des Oxydationsproductes entsponnen hat. Der
ine von den Vff. hat wiederholt gezeigt, dass wenn die freie Säure mit Permanganat be-
andelt wird, Sulfoisophtalsäure entsteht, während dies von anderer Seite beharrlich in
brede gestellt wird unter Aufrechterhaltung der Angabe, dass das Product Sulfaminiso-
htalsäure ist. In der vorliegenden Abhandlung zeigen die Vff., dass beide Säuren, oder
enigstens die erste und das Anhydrid der zweiten nach Belieben erhalten werden können,
benso leicht als bei der Oxydation der Paraverbindungen. Sie beschreiben zuvörderst
ie Darstellung der Sulfaminmetatoluylsäure durch Oxydation von Xylolsulfamid. Hier-
ei muss man etwas behutsam verfahren, da letzteres leicht vollständig zersetzt wird. Sie wen-
eten 141 g Kaliumdichromat und 213 g gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure, welche
nit ihrem dreifachen Volum Wasser verdünnt war, zur Oxydation von 22 g α-Xylolsulf-
mid an. Das Ganze wurde im Wasserbade genügend erhitzt, bis ein Aufschäumen den
Beginn der Oxydation anzeigte. Die Flasche wurde hierauf mit einem Rückflusskühler
erbunden und der Inhalt etwa eine Stunde lang durch eine kleine Flamme im gelinden
ieden erhalten. Nach dem Abkühlen krystallisirte das Oxydationsproduct aus. Es wurde
on einer geringen Menge nicht angegriffenem α-Amid getrennt, während das β-Amid voll-
tändig verschwunden war. Durch diese Versuche ist festgestellt, dass in einem Gemenge

von α- und β-Xylolsulfamid der letztere durch Chromsäuremischung vollständig zerstört wird, während das α-Amid die einbasische *Sulfaminmetatoluolsäure* giebt.

Durch Oxydation der freien Sulfaminmetatoluolsäure durch Kaliumpermanganat wurde wie früher das neutrale Kaliumsalz der Sulfoisophtalsäure $C_6H_3 . SO_3K(CO_2K)_2$ gewonnen. Die Vff. stellten daraus das saure Salz $C_6H_3 . SO_3K . CO_2K . CO_2H$, ferner mehrere und Bariumsalze mit verschiedenem Wassergehalt und auch das neutrale Bariumsalz dar. Durch Kochen des ersteren mit verdünnter Schwefelsäure, Filtriren und Abdampfen zur Trockne wurde die freie *Sulfoisophtalsäure* erhalten. Sie ist leicht löslich in Wasser und hygroskopisch. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure wurde sie als eine halbkrystallinische, bei 243—244° (uncorr.) schmelzende Masse erhalten. (Der früher angegebene Schmelzpunkt 285—287° ist unrichtig.) Die Zusammensetzung der Salze ergiebt, dass die Sulfoisophtalsäure dreibasisch ist. Durch Oxydation der Sulfaminmetatoluolsäure in alkalischer Lösung entsteht, ebenso wie bei der Parasäure das *Anhydrid der Sulfamin-isophtalsäure* oder *Isophtalsulfinid*, $C_6H_3\begin{cases}SO_2—\\CONH\\CO_2H\end{cases}$. Hiervon wurde das saure und das neutrale Kaliumsalz, sowie das saure und neutrale Bariumsalz dargestellt, welche sämmtlich in Form gut ausgebildeter Krystalle erhalten wurden.

Schliesslich theilen die Vff. noch Versuche mit, welche angestellt wurden, um die Natur der oben beschriebenen Sulfoisophtalsäure festzustellen. Sie unterwarfen dieselbe einer Vergleichung mit der durch Oxydation von *m*-Xylolsulfonsäure dargestellten und dieser Vergleich lässt keinen Zweifel übrig, dass die durch Oxydation von Sulfaminmetatoluolsäure erhaltene Säure in Wahrheit Sulfoisophtalsäure ist. (Amer. Chem. Journ. 3. 204—16. Juni.)

J. Zehenter, Ueber einige Derivate der *α-Dioxybenzoësäure*. In dem ersten Theil seiner Arbeit giebt der Vf. die Darstellung und Beschreibung einer grösseren Anzahl von Salzen der *Sulfo-α-Dioxybenzoësäure* und weist nach, dass das Kalisalz beim Verschmelzen mit Kali oder Natron nur weitgehende Zersetzungsproducte liefert. Im zweiten Theil giebt er das Verhalten der *α-Dioxybenzoësäure* gegen Brom. In wässeriger Lösung entsteht bei der Einwirkung der genannten Substanz fast nur Tribromresorcin. In ätherischer Lösung bildet sich je nach den angewandten Mengenverhältnissen eine Mono- oder eine Dibrom-α-Dioxybenzoësäure. Nach Angabe der Eigenschaften der genannten Säuren beschreibt er mehrere Salze derselben und führt den Nachweis, dass die freien Säuren beim Kochen in wässeriger Lösung Kohlensäure abspalten und speciell die zweifach gebromte Verbindung dabei ein Dibromresorcin liefert, das mit dem bisher bekannten nicht identisch ist. (Wien. Anz. 1881. 153—54. [17.] Juni. Wien, BARTH's Labor.; Monatsh. für Chem. **2**. 468—83.)

O. Miller, Ueber einige *Phtalsäurederivate*. Vor etwa 2 Jahren hatte Vf. das Auftreten einer isomeren Nitrophtalsäure neben der gewöhnlichen, beim Nitriren der Phtalsäure mit Salpeterschwefelsäure angekündigt und diese Säure später in einer ausführlichen Abhandlung (Journ. d. russ. chem. Ges. **10**. 192) näher charakterisirt. Er hat die Untersuchung derselben fortgesetzt und giebt jetzt einen Bericht über die Vergleichung dieser von ihm *Isophtalsäure* genannten Säure mit der gewöhnlichen, auch hat er die Amido- und Oxyphtalsäuren beider dargestellt und mit einander verglichen. (LIEB. Ann. **208**. 223—48. 23. Juni.)

F. P. Treadwell, Ueber eine *neue Reihe flüchtiger organischer Basen*. Ausführlicher Bericht; vorläufige Mittheil. S. 456. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1461—71. 11. Juli. [27. Juni.] Zürich.)

Arthur Studer, *Butylirung des Anilins*. Während salzsaures Anilin mit Methylalkohol erhitzt, als Hauptproduct Mono- und Dimethylanilin giebt, entsteht durch Behandlung desselben mit Isobutylalkohol als Hauptproduct primäres Amidobutylbenzol, $C_6H_4<^{NH_2}_{C_4H_9}$; von diesem wurde das salzsaure Salz und das Acetylderivat dargestellt. — Ein höher butylirtes Amidobenzol (mit $2C_4H_9$) erhielt man unter Anwendung grösserer Mengen von Isobutylalkohol. — *Butylphenol*, $C_6H_4<^{C_4H_9}_{OH}$, wurde durch Behandeln des salzsauren oder schwefelsauren Amidobutylbenzols mit Natriumnitrit und darauffolgendes Kochen mit Wasser erhalten; von diesem wurde ein Dinitroderivat durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1472—73. 11. Juli. [Juni.] Zürich.)

G. L. Ciamician und **M. Dennstedt**, Ueber das *Furfurylamin*. Genauere Untersuchung dieser bereits früher (S. 422) erwähnten Base. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1475—77. 11. Juli. [27. Juni.] Rom.)

Ira Remsen und **P. H. Broun**, Ueber *Mesitylensulfinid.* Wird Mesitylensulfamid ıit gewöhnlicher Chromsäuremischung behandelt, so wird nur eine von den drei Methyl-ruppen in Carbonyl umgewandelt. Dies suchte man zuerst durch die Annahme zu er-lären, dass die substituirende Gruppe einen schützenden Einfluss auf die zwei Methyl-ruppen ausübt, zu denen sie in der Orthostellung steht, während sie auf das in der 'arastellung befindliche Methyl ohne Wirkung ist. Von der Mesitylensäure ausgehend, erwandelten die Vff. zunächst diese in die Sulfosäuren, trennten letztere und führten die -Säure einerseits in gewöhnliche Oxymesitylensäure und andererseits in das Mesitylen-ulfinid über. (Amer. Chem. Journ. **3.** 216—21. Juni.)

La Coste, Ueber *Benzarsinsäuren* und deren Derivate. Die grosse Beständigkeit ler organischen Derivate der Arsensäure, die sich namentlich in deren ausserordentlicher Viderstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel äussert, lässt es möglich erscheinen, in den ıit Arsen verbundenen Kohlenwasserstoffradicalen eine oder mehrere der darin vorhan-lenen Methylgruppen in Carboxyl überzuführen, ohne dadurch einen Zerfall des Mole-üls, namentlich eine Abspaltung des Arsenrestes hervorzurufen.

Bei den Arsenverbindungen der aromatischen Reihe war die Bildung solcher Carboxyl-lerivate verhältnissmässig leicht zu erreichen, während es bei den Arsensäurederivaten der 'ettkohlenwasserstoffe bis jetzt nicht gelungen ist, eine Oxydation der mit Arsen direct oder urch Vermittelung von Kohlenstoff verbundenen Methylgruppen zu bewerkstelligen. Es cheint, dass gerade die Beständigkeit dieser Arsenverbindungen, welche energische Oxy-ationsmittel und die Anwendung höherer Temperatur bei der Oxydation nothwendig ıacht, den Eintritt einer Reaction in gedachtem Sinne vielfach erschwert; in einem 'alle bei Dimethylarsinsäure wirkte das als Oxydationsmittel verwendete Kaliumperman-anat fast gar nicht ein, während es bei Aethylarsinsäure eine Spaltung des Moleküls ınter Bildung von Arsensäure und Essigsäure veranlasste.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit diente die von A. Michaelis und em Vf. (**79.** 5) untersuchte Paratolylarsinsäure, die sich in die entsprechende Benzoë-äure überführen liess, und dehnte die Oxydationsversuche zunächst auf die Di- und Tri-olylarsinsäuren aus. Die wichtigsten der beschriebenen Verbindungen sind die durch)xydation der entsprechenden Tolylarsenverbindungen dargestellten:

Benzarsinsäure, $As\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.CO.OH,}{O(OH)_2}$ Dibenzarsinsäure, $As\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_4.CO.OH)_2,}{O.OH}$

Tribenzarsinsäure, $AsO(C_6H_4.CO.OH)_3$.

Durch Reduction derselben erhielt Vf. die analogen Derivate der arsenigen Säure:

Benzarsenige Säure, $As\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.CO.OH,}{(OH)_2}$ Dibenzarsenige Säure, $As\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_4.CO.OH)_2,}{OH}$

Tribenzarsenige Säure oder Arsentribenzoësäure, $As(C_6H_4.CO.OH)_3$,

owie bei der Mono- und Dibenzarsinsäure die beiden entsprechenden Jodüre:

Benzarsenjodür, $As\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.CO.OH,}{J_2}$ Dibenzarsenjodür, $As\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_6H_4.CO.OH)_2}{J}$.

Lieb. Ann. **208.** 1—36. 23. Juni. Aachen.)

P. J. Meyer, Ueber eine zweite *o-Phenylsulfohydantoïnsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 659—64. 25. [12.] Juli. Bern.)

W. Will, Einwirkung von *Chlorkohlenoxyd und von Alkylhalogenen auf substituirte Sulfoharnstoffe.* Vf. erhielt 1. durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Sulfocarba-ilid: *Carbonylsulfocarbanilid;* 2. durch Einwirkung desselben auf Ditolylsulfoharnstoff: *Carbonylsulfocarbtoluidid;* 3. durch Einwirkung von Jodmethyl auf Sulfocarbanilid eine chön krystallisirende Base $C_{14}H_{14}N_2S$, unter Anwendung von Jodäthyl die entsprechende Aethylverbindung $C_{15}H_{16}N_2S$; 4. durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Sulfocarb-ınilid: eine ebenfalls gut krystallisirende Base $C_{15}H_{14}N_2S$; endlich 5. durch Einwirkung 'on Glykolchlorhydrin eine noch nicht näher untersuchte Base. (Ber. Chem. Ges. **14.** 485—82. 11. Juli. [27. Juni.])

R. D. Silva, Ueber die *Nebenproducte,* welche sich bei der *Darstellung von Dibenzyl* ıach der *Chloraluminium-Methode* bilden. In einer früheren Mittheilung über die Syn-hese des Diphenylpropans aus gewöhnlichem Propylenchlorid und Allylchlorid nach der Methode von Friedel und Crafts (**79.** 725) hat der Vf. gezeigt, dass, wenn man Ae-hylenchlorid, Benzol und Chloraluminium auf einander einwirken lässt, ein Dibenzyl ent-teht, das identisch mit dem von Cannizzaro ist. Der Vf. hat seitdem in Gemeinschaft nit **Léon Roux** diese Versuche wiederholt und unter Anwendung von ganz reinem Aethylenchlorid, krystallisirbarem Benzol und wasserfreiem Chloraluminium 1400 g Roh-product dargestellt. Durch fractionirte Destillation wurde dieses Product in drei Frac-

tionen zerlegt: 80—280°, 280—285° und 285—360°. Die erste Fraction enthielt eine sehr geringe Menge Diäthylbenzol. Die zweite Fraction besteht aus mehreren Producten, von denen zwei flüssig und eines krystallisirbar ist. Das eine flüssige scheint bei 340° zu sieden und könnte wohl ein Triphenyläthan sein. Genaueres über diese Körper vermag Vf. bis jetzt noch nicht anzugeben und will sich durch die vorliegende Mittheilung nur die Fortsetzung seiner Arbeiten reserviren. (Bull. Par. **36**. 24—26. 5. Juli. Paris, Soc. Chim.)

H. Schwarz, Eine neue bequeme Methode zur *Darstellung des Triphenylmethans*, seine Derivate und die dabei auftretenden Nebenproducte: *Tetraphenyläthylen*, *Tetratolyläthylen* etc. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1516—32. 11. Juli. [21. Juni.] Graz.)

W. Mann, Ueber *Methyldexoxybenzoïn*. Wie durch Einwirkung des Chlorides der Phenylessigsäure auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium Desoxybenzoïn entsteht (Graebe und Bungener), so erhielt Vf. unter Anwendung von Toluol statt Benzol das Methyldesoxybenzoïn, $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_4CH_3$ (p-Toluylbenzylketon), welches, mit Jodwasserstoff und Phosphor erhitzt, in p-Toluylbenzylmethan übergeht und durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Alkohol in p-Toluylbenzylcarbinol $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CH_2}{C_6H_4(CH)_3}{>}CH \cdot OH$ übergeht. Daneben entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_2$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Carbinol in Methylstilben (p-Toluylphenyläthylen) $C_6H_5 . CH = CH . C_6H_4CH_3$ umgewandelt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1645—47. 25. [9.] Juli. Genf.)

E. J. Maumené, Einige Thatsachen bezüglich des *Decilen (Terpentinöl)*. (C. r. **93**. 77—78. [11.*] Juli.)

J. Tugoljesoff, *Tereben aus Diamylen*. Durch H_2-Entziehung gelangte Bauer vom Diamylen, $C_{10}H_{20}$, und Butylen, $C_{10}H_{18}$, zu einem Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$, den er als synthetisches Tereben auffasste, fähig wie gewöhnliches Tereben der Umwandlung in Cymol. Richter bestritt die Richtigkeit letzterer Angabe, wodurch die Terebennatur des Körpers fraglich geworden ist. Vf. machte sich daher an die Wiederuntersuchung desselben. Diamylen, aus tertiärem Amylalkohol mit Schwefelsäure erhalten, wurde in das Bromür umgewandelt, dieses mittels alkoholischer Kalilauge und schliesslich Na in Butylen. Die Addition von 4 Br an letzteres gelang nicht, da $C_{10}H_{16}Br_4$ ein so unbeständiger Körper ist, dass er selbst beim Kühlen zerfällt. Die Addition von 2 Br geht hingegen glatt und schön vor sich. Das so erhaltene Butylenbromür wurde den gleichen Operationen unterworfen, wie früher das Diamylenbromür; aus dem Reactionsproducte wurde durch fractionirte Destillation Bauer's Tereben (Siedep.: 145—150°) erhalten. Dieses Tereben liefert in ätherischer Lösung unter Abkühlen mit 2 Thln. Brom versetzt eine wenig beständige, in Aether unlösliche Br-Verbindung, *die jedoch beim Erhitzen mit Anilin in zugeschmolzenen Röhren kein Cymol liefert*, sondern hauptsächlich eine hochsiedende harzartige Masse. Auch liefert der Kohlenwasserstoff mit Chromgemisch oxydirt keine Terephtalsäure. Bauer's Tereben ist somit blos eine isomere Verbindung des Terebens, der Fettreihe angehörig. (Z. rusk. chim. obsc. **13**. 445—47. Juni.)

A. Haller, *Cyancampher*. Ueber die Darstellung und Eigenschaften des Cyancamphers hat der Vf. im Jahre 1878 berichtet. Durch Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 100° in geschlossenen Röhren entsteht Chlorammonium und Camphercarbonsäure $C_{10}H_{16}CO_2$:

$$C_{10}H_{16}CNO_2 + HCl + H_2O = NH_4Cl + C_{10}H_{16}CO_2,$$

welch letztere sich aber bei der Versuchstemperatur in Campher und Kohlensäure spaltet. Sie ist demnach identisch mit derjenigen, welche Baubigny durch Behandlung von Natriumcampher mit Kohlensäure erhielt. Ueberlässt man eine alkoholische Lösung von Cyancapher einige Zeit lang sich selbst, so wird sie gelb und freie Cyanwasserstoffsäure tritt auf; durch Abdampfen der Flüssigkeit erhält man einen klebrigen, gelben Rückstand, von dem ein kleiner Theil sich in dem kohlensauren Natron löst. Der unlösliche Theil konnte noch nicht untersucht werden. Die alkalische Lösung giebt beim Ansäuern einen gelblichen, klebrigen Niederschlag, welcher, abermals in Natriumcarbonat gelöst und wieder gefällt, alle Eigenschaften der Camphinsäure von Berthelot besitzt. Die Spaltung des Cyancamphers erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{15}CNO + H_2O = C_{10}H_{16}O_2 + CNH.$$

Dieselbe Spaltung tritt ein, wenn man zu der alkoholischen Lösung etwas Kalilauge setzt. An Oxydationsmittel giebt der Cyancampher ebenfalls die Elemente von Cyanwasserstoff ab und geht in Camphersäure über:

$$C_{10}H_{15}CNO_2 + H_2O + O_2 = C_{10}H_{16}O_4 + CNH.$$

Diese Eigenschaft des Cyancamphers, leicht die Elemente von Cyanwasserstoff abzutreten,

findet sich auch in seinen Substitutionsproducten wieder, was Vf. in seiner nächsten Mittheilung zeigen will. (C. r. **93**. 72—74. [11.*] Juli.)

G. Lunge, *Darstellung von reinem Naphtalin.* Vf. entfernt die Verunreinigungen des Naphtalins, welche eine Rothfärbung desselben mit Licht bewirken, durch Oxydation. Das rohe Naphtalin enthält häufig freies Alkali, herrührend von der Extraction der Phenole aus dem Theer. Man schmilzt es mit einer geringen Menge (etwa 5—10 p. c.) Schwefelsäure und setzt dann 5 p. c. Mangansuperoxyd (am besten getrockneten Weldonschlamm) hinzu. Die Mischung wird im Wasserbade erhitzt, bis die Reaction vollendet ist, was etwa 15—20 Minuten dauert; hierauf wird die Masse zuerst mit heissem Wasser, dann mit Natronlauge, dann wieder mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Mangansuperoxyd kann wahrscheinlich auch durch andere Oxydationsmittel ersetzt werden, doch hat Vf. darüber keine Versuche angestellt. Der Naphtalinkuchen wird Schliesslich destillirt. Eine Probe von in dieser Weise gereinigtem Naphtalin behielt seine weisse Farbe unveränderlich, während alle übrigen Proben von sogenanntem chemisch reinem Naphtalin in derselben Zeit roth geworden waren. (Chem. N. **44**. 65. 5. Aug.)

Ad. Claus und **O. Zimmermann,** Ueber die *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Naphtolsulfonsäure.* Gleiche Moleküle beider wurden 1—2 Stunden lang auf 60° erhitzt und dadurch in eine teigige Masse verwandelt, welche man mit Aether ausschüttelte. Dieser nahm alle organischen Substanzen auf und hinterliess beim Verdunsten einen noch etwas Phosphoroxychlorid einschliessenden Rückstand, welchem man letzteres durch Zersetzung mit kaltem Wasser vollkommen entziehen kann, ohne dass nennenswerthe Mengen der obigen Substanz dabei verändert und in die wässerige Lösung übergeführt werden. Die Reactionsmasse ist aber kein einheitliches Product, sondern besteht aus einer ganzen Reihe von Verbindungen, welche offenbar durch secundäre Wirkung entstanden sind, doch konnten diese nicht ohne weiteres isolirt werden, da sie sich in ihrem Verhalten gegen indifferente Trennungsmittel sehr nahe stehen. Durch Behandlung mit kochendem Wasser lassen sie sich indess leicht in Säuren überführen, deren Salze von einander getrennt werden können. Es wurden auf diese Weise erhalten: *β-Naphtolsulfonsäureäthernaphtolsulfonsäure,* $\beta\text{-}C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SO_2{-}O{-}\beta{-}C_{10}H_6{-}SO_2.OH}}$, und eine *Disulfonaphtolätherpyrophosphorsäure.*

Wendet man auf 1 Molekül β-Naphtolsulfonsäure 2 Mol. Phosphorpentachlorid an, so gestalten sich die Verhältnisse noch complicirter. Man erhält dann beim Zersetzen der in Aether aufgelösten Reactionsproducte durch kochendes Wasser neben den genannten Säuren noch zwei andere, die als Sulfonaphtoläther des normalen Phosphorsäuretrihydrates aufzufassen sind; daneben ferner Di-β-naphtoläthersulfonsäure, ein Dichlornaphtalin, bei dessen Entstehung die Sulfongruppe in Form von Sulfinchlorid ($SOCl_2$) ausgetreten und die Naphtolhydroxylgruppe zugleich durch Chlor ersetzt ist; dann einen Phosphorsäurenaphtoläther, der theils von Naphtolsulfonsäure, theils von einem unter Austritt der Sulfongruppe entstandenen Chlornaphtol derivirt, und endlich eine durch Aetherificirung von 4 Mol. β-Naphtolsulfonsäure entstandene Säure.

Werden endlich auf 1 Mol. Sulfonsäure 3 Mol. Phosphorpentachlorid angewendet und wird dabei die Temperatur auf etwa 165° gesteigert, so erfolgt in vorwiegender Menge die Bildung von Dichlornaphtalin und von Phosphorsäureäther des Chlornaphtols, aus welchem letzteren man schon beim anhaltenden Kochen mit Wasser, besser noch nach dem Verseifen mit Kali durch Destillation der sauer gemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, das neue Chlornaphtol gewinnen kann. Von einem bestimmten Punkte der Steigerung der Reactionsenergie an wird also die Eliminirung der Sulfongruppe unter Substituirung derselben durch Chlor bewirkt, und dann kann auch die Chlorirung der Naphtolhydroxylgruppe erreicht werden. Aber jedenfalls erfolgt das letztere entschieden schwieriger und später als das erstere, denn unter keinen Bedingungen ist es gelungen, eine Chlornaphtylsulfonverbindung zu erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1477—85. 11. Juli. [26. Juni.] Freiburg.)

Charles E. Groves, Ueber *β-Naphtochinon.* Bemerkung und Berichtigung in Bezug auf eine Notiz von Liebermann (S. 553.) (Ber. Chem. Ges. **14**. 1658—59. 25. Juli. [30. Juni.] London.)

C. Liebermann, Ueber die *Umlagerung des β-Naphtochinonanilids in α-Naphtochinonanilid.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 1664—67. 25. [11.] Juli.)

O. Miller, Ueber *Naphtochinone.* Durch Oxydation von Acetylalphanaphtol mittels Chromsäuremischung entsteht neben einer Oxyphtalsäure ein Körper, welcher sich durch seine ungemeine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, durch seinen eigenthümlich erstickenden Geruch, den es den Wasserdämpfen ertheilt, sowie auch durch Bildung eines farblosen, nach Phenol riechenden Productes bei der Reduction als ein Chinon charakterisirt, was auch mit den Resultaten der Analyse, welche die Zusammensetzung des Naphto-

chinons $C_{10}H_6O_2$ ergab, übereinstimmt. — α-Naphtol für sich oxydirt, giebt neben einer kleinen Menge gewöhnlichen Naphtochinons eine dunkelgefärbte Substanz, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist und von sehr complicirter Natur zu sein scheint. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1600—2. 25. [9.] Juli. Moskau.)

A. Spiegel, Ueber die *Vulpinsäure*. Gegen Alkalien und alkalische Erden verhält sich die Vulpinsäure wie folgt: Kochendes Ammoniak ist ohne Einwirkung; Kalk verseift die Vulpinsäure unter Holzgeistentwicklung zu Pulvinsäure; Kali und Natron bewirken Zerfall der Pulvinsäure in Dibenzylglykolsäure (Oxytoluylsäure) und Kohlensäure; die Dibenzylglykolsäure wird mit conc. Lauge weiter zerlegt in Toluol und Oxalsäure; Barytwasser spaltet die Pulvinsäure in Phenylessigsäure und Oxalsäure. Eine weitere Untersuchung ergab, dass die Pulvinsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure liefert, während die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff neben einer Reihe weniger gut krystallisirender Körper unter Kohlensäureabspaltung und Wasserstoffaddition eine neue Säure der Formel $C_{17}H_{16}O_3$ entstehen lässt, die der Vf. nach einer synonymen Benennung der die Vulpinsäure führenden Flechte „Cornicularia vulpina D. C.“ mit dem Namen „*Hydrocornicularsäure*“ bezeichnen will. Sie ist als eine Diphenyloxyangelicasäure erkannt worden, wird durch schmelzendes Kali in Toluol und Phenylbernsteinsäure zerlegt und liefert unter Wasserstoffaufnahme Diphenyloxyvaleriansäure (Tetrahydrocornicularsäure). (Ber. Chem. Ges. **14**. 1686—96. 25. [13.] Juli. München.)

M. Kutscheroff, Bemerkung zur Frage über die *Oxydation der Cholsäure*. In weiterer Verfolgung dieser Versuche, über welche bereits (**80**. 133) berichtet wurde, hatte sich gezeigt, dass die durch Oxydation von cholsaurem Barium durch Chromsäuremischung erhaltene Base nicht, wie anfänglich vermuthet wurde, die von LATSCHINOFF Cholecamphersäure genannte Säure, sondern die *Cholansäure* TAPPEINER's ist. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1492—93. 11. Juli. [Mai.] St. Petersburg.)

E. Grimaux, Ueber die *Aether des Morphins*. In seiner letzten Mittheilung (S. 497) hat der Vf. darauf hingewiesen, dass das Morphin den Charakter eines Phenols besitzt und wie dieses ätherartige Verbindungen giebt: einen Methyläther, identisch mit dem Codeïn, und einen Aethyläther oder Codäthylin. Der Vf. hat diese Versuche fortgesetzt und gefunden, dass die Reaction, welche zur Entstehung derartiger Aether führt, eine allgemeine ist. Und in der That wirken Propyljodid, Allyljodid, Epichlorhydrin und Aethylenbromid leicht auf die Natriumverbindungen des Morphins ein und geben neue Basen, von denen bis jetzt das Aethylenderivat isolirt und analysirt worden ist. Dasselbe bildet sich durch Einwirkung von 1 Mol. Aethylenbromid auf 2 Mol. Natriummorphin und hat die Formel $(C_{17}H_{18}NO_3)_2C_2H_4$. Der Vf. nennt es *Dicodäthin*. Es bildet kleine weisse, in Aether unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Krystalle. Beim Erwärmen schwärzt es sich und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 200°; durch Schwefelsäure wird es nicht gefärbt, erwärmt man es aber mit Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Eisenchlorid auf 20°, so färbt es sich blau. Diese Reaction, welche HESSE für das Codeïn beobachtete, kommt auch dem Codäthylin und, wie es scheint, allen Aethern des Morphins zu. Das Chlorhydrat des Dicodäthins ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen harten, farblosen Prismen. Andere Basen erhielt Vf. durch Behandlung von Morphin mit Methylenacetochlorhydrin, $CH_2{<}^{Cl}_{OC_2H_3O}$ (HENRY). Ihre Formel ist:

$$C_{17}H_{18}NO_3{-}CH_2{-}OC_2H_3O.$$

Er nennt sie Acetyl-Oxycodeïn. Dieselbe ist wenig beständig und zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser in Morphin, Methylaldehyd und Essigsäure; sie wird von Schwefelsäure in der Kälte unter Purpurrothfärbung gelöst. (C. r. **93**. 67—68. [11.*] Juli.)

P. Chastaing, Ueber die *complexe Function und die Constitution des Morphins*. Versetzt man eine Lösung von Kali mit überschüssigem Morphin, filtrirt, dampft im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk ein und unterwirft den trocknen Rückstand einer fractionirten Krystallisation, so erhält man zuerst eine vollständig farblose Verbindung, während die anderen Fractionen mehr oder weniger dunkel erscheinen. Die ersten beiden Fractionen besitzen die Zusammensetzung einer Verbindung des Morphins mit Kali, $C_{34}H_{19}NO_6.KO + 5HO$, welche bei 100° 3HO abgiebt. Die dritte Fraction ist eine Verbindung von Morphin-Kali mit kohlensaurem Kali, $C_{34}H_{18}KNO_6.KOCO_2 + 2HO$. Aehnliche Verbindungen hat Vf. auch mit Kalk und Baryt erhalten. Die Dunkelfärbung der später krystallisirten Producte rührt von einer Oxydation her, welcher das Morphin bei Gegenwart von Basen ebenso leicht unterworfen ist, wie das Pyrogallol. Dieses Verhalten veranlasst den Vf., dem Morphin den Charakter eines Phenols zuzuschreiben, und hieran knüpft er Betrachtungen über die Constitutionen des Alkaloïds. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4**. 19—24. Juli.)

Thermochemische Untersuchungen,

von

CARL VON THAN.

(Fortsetzung.)

Der ganze Apparat wurde dadurch etwas complicirt, dass ich bei der Conruction desselben darauf Rücksicht genommen hatte, dass mit Hülfe desselben e Verbrennungswärmen der verschiedensten Gase bei constantem Volum bestimmt erden könnten. Zur Prüfung des Apparates und der verbesserten Methode diente e Bestimmung der Verbrennungswärme des Knallgases. Die Reihe der hierbei isgeführten vier Operationen war die folgende.

1. Nachdem alle Apparate luftleer gepumpt und öfters mit Knallgas ausgeült worden waren, liess man in den Wärmerevolver so viel Knallgas einströmen, iss der Druck desselben sehr nahe eine Atmosphäre betrug.

2. Nachdem das Gas die Temperatur des Calorimeters angenommen hatte, irde der Druck desselben gemessen. Da durch diese Beobachtung das Resultat n meisten beeinflusst wird, habe ich eine besondere Sorgfalt darauf verwendet. ie meisten zu diesem Zwecke gebrauchten Verfahren habe ich für ungenügend, id hauptsächlich wegen der Mängel der Beleuchtung des Meniscus für unsicher funden. Nach vielfachen Versuchen stellte sich folgendes Verfahren als das cherste heraus.

Auf den beiden Schenkeln des Manometers wurden innen geschwärzte Blechlinder von 4 cm Höhe angebracht. Diese cylindrischen Schirme waren mittels ndfaden vom Kathetometer aus auf einen beliebigen Punkt des Manometers einstellen. Das unmittelbare Auffallen des von den Fenstern eindringenden Lichtes ır durch Milchglasplatten aufgehalten, welche gleich hinter dem Manometer aufstellt waren. Wenn auf diese Art der untere Rand des geschwärzten Schirmes wa 2 mm über die Quecksilberkuppe gestellt war, so erschien der dunkle Meniss ausserordentlich scharf auf hellem Grunde. Die Hauptsache ist aber, dass ıf diese Art der Meniscus mit absoluter Genauigkeit immer auf derselben Stelle scheint, mag die von rückwärts kommende Beleuchtung sich in der verschiedensten 'eise ändern. Eine derartige Sicherheit in der Einstellung kann man nach meinen rfahrungen durch keine andere Methode, auch die REGNAULT'sche nicht ausgemmen, erreichen. Das Thermometer zur Beobachtung der Temperatur der Queckbersäule war in einem Glascylinder von gleichen Dimensionen mit der Manoeterröhre ganz nahe derselben aufgestellt. Der Cylinder war etwa 30 cm hoch it Quecksilber gefüllt, in welcher die Kugel des Thermometers untertauchte. Auf ese Art war der Gang des Thermometers mit der der Temperatur des Manomers ganz gleichartig.

3. Nachdem der Hahn des Wärmerevolvers k geschlossen worden war, wurde r Gang des Calorimeters während 60—100 Minuten beobachtet. Nun wurde ırch einen elektrischen Funken das Knallgas angezündet, das Ganze zur vollstängen Ausgleichung der Temperatur anderthalb Stunden stehen gelassen und dann uerdings der Gang des Calorimeters beobachtet. In dieser Weise wurde aus der öglichst genau gewogenen Menge des eingesogenen Quecksilbers die durch die erbrennung erzeugte Wärmemenge bestimmt.

4. Zuletzt wurde das in dem Wärmeeudiometer unverbrannt zurückgebliebene nallgas aus diesem, nachdem zuerst die Röhrenleitung n sorgfältig luftleer gempt worden war, durch zehnmal wiederholtes Pumpen in das Vacuumeudiometer

hinübergebracht. Hier wurden das Volum, der Druck und die Temperatur desselben wie unter 2. bestimmt.

Auf diese Weise wurden 5 Versuchsreihen ausgeführt.

Nach den neueren Messungen unterliegt es keinem Zweifel, dass die spec. Wärme des Wassers mit der Temperatur sich in viel grösserem Maasse ändert, als man es nach den früheren Messungen vermuthen konnte. Das Gesetz dieser Aenderung ist mit der erforderlichen Genauigkeit, ebenso wie die latente Schmelzwärme des Eises, zur Zeit nicht bekannt. Zur Umrechnung der Resultate wäre man genöthigt, diese unsicheren Werthe anzuwenden. Je nachdem man die Angaben von Regnault oder von Jamin und Amaury benutzt, stellt sich das Resultat blos zufolge der Umrechnung bis zu 3,5 p. c. des ganzen Werthes verschieden heraus. Diese Abweichung aber übersteigt die Fehlergrenzen meiner Versuche um mehr als das Hundertfache. Aus diesem Grunde halte ich es für zweckmässiger, um Missverständnissen vorzubeugen, die mit dem Eiscalorimeter gewonnenen genauen Resultate vorläufig nicht in den gewöhnlichen Wassercalorien, sondern in Eiscalorien auszudrücken. Unter einer Eiscalorie verstehe ich jene Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Gewichtseinheit des Eises bei 0° und einer Atmosphäre Druck in nullgradiges flüssiges Wasser zu verwandeln.

Mit genauer Berücksichtigung aller nöthigen Correctionen wurden die Ergebnisse der 5 Versuchsreihen in den folgenden zwei Tabellen zusammengestellt. In diesen bedeutet die erste Columne die fortlaufende Zahl der Versuche, z die Zeit in Minuten, während welcher der Gang des Calorimeters vor und nach der Verbrennung g und g_1 beobachtet wurde, während H die gesammte im Calorimeter eingesogene Menge des Quecksilbers angiebt. In der zweiten Tabelle ist V_1 das Normalvolum des Knallgases vor der Verbrennung. V_2 das Volum des nicht verbrannten Knallgases, $V_1 - V_2$ daher das Normalvolum des wirklich verbrannten Knallgases; P bedeutet den Anfangsdruck des trocknen Gases. Endlich ist L die Wärmemenge in Eiscalorien, welche durch die Verbrennung von einem Liter Knallgas bei 0° und 760 mm Druck erzeugt wird.

Tabelle I.

	z	g	g_1	H
I	77′	—0,01076 mg	—0,02634 mg	2571,293 mg*
II	110′	+ **	+0,02682 „	2573,448 „
III	105′	+0,05007 „	+0,02048 „	2551,093 „
IV	107′	+0,05642 „	+0,05703 „	2548,565 „
V	81′	+0,09073 „	+0,04906 „	2544,175 „

* Bei diesem Versuche I war das Knallgas in vollkommen trocknem Zustande angewendet, bei den übrigen Versuchen war das Knallgas immer in feuchtem Zustande gemessen.

** Bei diesem Versuche wurde g unmittelbar nach dem Auspumpen des bei dem vorhergehenden Versuche unverbrannt gebliebenen Gases beobachtet. Da das Calorimeter zufolge dessen noch ein starkes Gefrieren zeigte, konnte g nicht, sondern nur g_1 zur Berechnung von H verwendet werden.

Tabelle II.

	P Millimeter	V_1	V_2	$V_1 - V_2$	L Eiscalorien
		in Cubikcentimetern			
I	759,973	83,7478	0,3643	83,3835	25,0411
II	760,384	83,7510	0,4733	83,2777	25,0587
III	755,002	83,0752	0,4170	82,6582	25,0273
IV	754,646	82,9946	0,4297	82,5649	25,0307
V	755,395	83,0346	0,5894	82,4452	25,0239

Das Mittel aus diesen 5 Beobachtungen ist 25,03634.

Wenn daher 1 l Knallgas, im normalen Zustande gemessen, bei einem Drucke von einer Atmosphäre und 0° bei constantem Volum verbrennt und hierbei sich vollständig in flüssiges Wasser von 0° verwandelt, so entsteht eine Wärmemenge, welche 25,03634 g Eis zu schmelzen im Stande ist.

Es ergiebt sich aus den obigen Daten, dass der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Bestimmung $\pm 0{,}0096$, d. i. $\pm 0{,}04$ p. c. des ganzen Werthes beträgt. Der wahrscheinliche Fehler des Resultates ist $\pm 0{,}0043$ oder $\pm 0{,}02$ p. c. Man sieht aus dem angeführten, dass die befolgte Methode richtig und zugleich sehr scharf ist, namentlich wenn man bedenkt, mit wie kleinen Gasmengen die Versuche ausgeführt worden sind.

Will man aus diesem Resultate die Verbrennungswärme von einem Gramm Wasserstoff berechnen, so muss man berücksichtigen, dass die geographische Breite von Budapest 47°29′36″ beträgt, und dass die Höhe des chemischen Laboratoriums über dem Meeresniveau 112,5 m ist. Legt man den Rechnungen für Dichten der Gase die Angaben von Regnault, für die Atomgewichte die Zahlen von Stas zu Grunde, so ergiebt sich, dass in Budapest 16,746,655 l Knallgas gerade ein Gramm Wasserstoff enthalten. Hiernach ist die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffes bei constantem Volum:

$$E_v = 16{,}746\,655 \times 25{,}036\,34 = 419{,}274 \text{ Eiscalorien.}$$

Diese Zahl kann man, so lange das Verhältniss zwischen der wahren und mittleren spec. Wärme des Wassers mit hinlänglicher Genauigkeit nicht bestimmt ist, streng genommen nur mit dem Resultate der Versuche von Schuller und Wartha vergleichen, da dieses auch mit dem Eiscalorimeter gewonnen worden ist (Wied. Ann. **2.** 378. 1877).

Vergleicht man die Resultate der beiden Beobachtungen mit einander, so muss man überlegen, dass bei meinen Versuchen die Verbrennung in einem geschlossenen Gefässe stattgefunden hat. Der Anfangsdruck war bei mir daher eine Atmosphäre, während der Enddruck gleich 0 war, da die Tension des gesättigten Wasserdampfes sowohl zu Anfang als auch zu Ende dieselbe geblieben ist. Bei den Versuchen von Schuller und Wartha dagegen fand die Verbrennung in einem offenen Gefässe bei einem Drucke von einer Atmosphäre statt. Diesem Drucke war die Verbrennung während ihres ganzen Verlaufes unterworfen. Da in dem Verbrennungsraume die Gase sich zu flüssigem Wasser verbunden haben, entstand an ihrer Stelle ein Vacuum, in welches die nachfliessenden Gasmengen zufolge des äusseren Druckes einströmten. Die thatsächlich gemessene Wärmemenge enthielt daher ausser der durch die chemischen Kräfte erzeugten Wärme auch jene Wärmemenge, welche durch die Arbeit der Spannkräfte der eindringenden Gase hervorgebracht wurde, als dieselben in den Verbrennungsraum einströmten.

Da diese Verhältnisse oft übersehen worden sind, sei es mir gestattet, bei dieser Gelegenheit auf dieselben etwas näher einzugehen. Bei einem gegebenen Drucke lässt sich die Wärmemenge, welche bei dem Einströmen der Gase in das Vacuum hervorgebracht wird, in folgender Weise ermitteln.

Denken wir uns ein cylindrisches, oben offenes Gefäss, welches in der Mitte durch eine dünne Platte luftdicht in zwei genau gleiche Theile getheilt ist. Wenn wir den unteren verschlossenen Theil des Gefässes luftleer gemacht haben, wollen wir die ganze verschliessende Platte plötzlich entfernen. Die im oberen Theile des Cylinders befindliche Luftmasse wird dann zufolge des äusseren Luftdruckes mit grosser Geschwindigkeit in die untere Hälfte gedrängt. Wenn die Masse der hinuntergetriebenen Luft m ihre unbekannte Geschwindigkeit, in dem Momente, in welchem sie den Boden des Cylinders eben erreicht, v ist, so wird die lebendige Kraft der Bewegung gleich $\frac{1}{2} mv^2$ sein. Diese lebendige Kraft ist das Aequivalent jener Arbeit, welche der Druck der Luft verrichtet hat, als derselbe die Luftmasse m in Bewegung brachte. Bezeichnet man den Druck auf die Flächeneinheit mit P, den Querschnitt des Cylinders mit s, die Höhe desselben mit h, so ist die Grösse der verrichteten Arbeit Psh. Zufolge des Satzes der lebendigen Kraft hat man dann:

$$\frac{mv^2}{2} = Psh,$$

wodurch die Endgeschwindigkeit der bewegten Luftmasse vollkommen bestimmt ist. Denken wir uns aber jetzt den Vorgang in der Weise wiederholt, dass die im oberen Theile des Cylinders befindliche Luft nicht durch die gänzliche Entfernung der Platte, sondern dadurch in den unteren Theil des Cylinders gelangt, dass wir in die trennende Platte eine unendlich kleine Oeffnung machen. Ist diese Oeffnung hinlänglich eng, so wird die obere Luftmasse als Ganzes nur mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit in dem unteren Gefässe anlangen.

(Schluss folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 41. **Chemisches Central-Blatt.** 12. Octbr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

A. Bernthsen, Ueber die *Zusammensetzung des Natriumhydrosulfits und der hydroschwefligen Säure.* Verf. wiederlegt die Einwendungen, welche SCHÜTZENBERGER (S. 290) gegen die von ihm (B.) für die hydroschweflige Säure gegebene Formel S_2O_3 erhoben hat. (LIEB. Ann. **208.** 142—81; C. r. **93.** 74—77. [11.*] Juli.)

Schützenberger, Ueber die *hydroschweflige Säure.* Der Vf. erkennt den Werth der Einwürfe von BERNTHSEN (s. d. vorige Notiz) nicht an. (C. r. **93.** 151—52. [18.*] Juli.)

Victor Meyer, Ueber die *Dampfdichten der Halogene.* Aus den bisherigen Versuchen des Vf's., zusammengehalten mit den von CRAFTS erhaltenen Resultaten, ergiebt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Abnahme der Dichte der Halogene in der Glühhitze auf einem Zerfallen ihrer Moleküle in zwei einzelne Atome besteht. Beim Jod ist die Verminderung der Dichte um nahezu 50 p. c. in der That erreicht worden, beim Chlor dagegen beträgt die Abnahme nur circa 16 p. c. Vf. sieht von einer weiteren Fortsetzung dieser Versuche zunächst ab, da deren Weiterführung durch CRAFTS wohl bald zur Vollendung gelangen wird. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1453—55. 11. Juli. [Juni.] Zürich.)

Hans Schulze, *Darstellung von Sulfurylchlorid* (ein Beitrag zur Lehre von der „Katalyse"). Die unlängst in einer vorläufigen Mittheilung erwähnte Reaction der durch Campher verflüssigten schwefligen Säure auf Chlor wird in der vorliegenden Abhandlung ausführlicher beschrieben. 1 Thl. Campher vermag bei 725 mm Druck und 0° 0,880 Thle. SO_2, d. h. das 308fache seines Volums zur Flüssigkeit zu binden (nach früheren Angaben von BINEAU 1 Thl. Campher bei 24°: 0,331, bei 14°: 0,468, bei 4°: 0,700). Die Lösung verliert beim Stehen an der Luft rasch alles Gas, sobald man die an der Oberfläche entstehenden abschliessenden Krusten von reinem Campher stetig entfernt. Bringt man Chlorgas mit der Lösung in Berührung, so wird es vollständig verschluckt und zwar so lebhaft, dass selbst bei raschem Strome kein Chlor die Flüssigkeit verlässt; gleichzeitig tritt schwache Erwärmung ein. Die Lösung bleibt farblos, so lange noch schweflige Säure vorhanden ist; nachher wird sie gelb und ist nun eine Auflösung von Campher in Sulfurylchlorid, welches letztere durch Abdestilliren und Rectificiren leicht rein und campherfrei erhalten werden kann. Vf. theilt nun weitere Versuche mit, welche zu dem Zwecke angestellt waren, zu sehen, welche Rolle der Campher bei diesem Additionsprocesse spielt. Dieselben führten zu keiner endgültigen Beantwortung der Frage. Es geht aber daraus hervor, dass neben der „Contactwirkung" des Camphers (derselbe bleibt unveränderlich) offenbar das beträchtliche Lösungsvermögen des Sulfurylchlorides für schweflige Säure und Chlor eine wichtige Rolle spielt.

Schliesslich gedenkt Vf. einiger Versuche, um die dem Sulfurylchlorid entsprechende Brom- und Jodverbindung zu erhalten, doch führten dieselben zu keinem positiven Resultate. (Journ. pr. Chem. **24.** 168—83. 27. Juli. Freiberg.)

J. W. Mallet, Ueber das *Molekulargewicht der Fluorwasserstoffsäure.* Vf. theilt Thatsachen mit, welche ihn veranlassen, das Fluor als ein Element zu betrachten, welches bald ein- bald dreiatomig sein kann. (Amer. Chem. Journ. **3.** 189—97. Juni. [26. April.] Univ. of *Virginia.*)

L. T. Wright, Ueber *Ammoniumnitrit* und die Einwirkung von Wasserstoff auf Stickoxyd bei Gegenwart von Platinschwamm. (Journ. Chem. Soc. **39.** 357—62; C.-Bl. 1881. 402.)

S. Pjetuchoff, *Reduction der Kohlensäure durch Schwefel.* Vf. beobachtete beim Schmelzen eines Glassatzes aus SiO_2, K_2CO_3, Na_2CO_3, $CaSO_3$, S und C (letzterer in Form von Holzkohle, Russ und Graphit) die Bildung ganz ansehnlicher Mengen von CO_2 und SO_2 nebst Ausscheidung eines glänzenden Kohlenstoffüberzuges an den Wandungen des Schmelzgefässes, was er sich als Folge der Reduction der durch Kieselsäure in Freiheit gesetzten Kohlensäure durch Schwefel erklärte. Directe Versuche, bei denen trockne Kohlensäure zugleich mit Schwefeldämpfen durch eine schwer schmelzbare, bis zur Rothgluth erhitzte Röhre geleitet wurde, zeigten, dass die Einwirkung hierbei eine ziemlich träge, das Brennen des S kaum sichtbar sei. Unter den gasigen Reactionsproducten befand sich Schwefligsäuregas, Kohlenoxyd und Kohlenoxysulfid, während Kohleausscheidung nicht erfolgte. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 234—35. März. St. Petersburg, Lab. der kais. Glasfabrik.)

G. Gustavson, *Bereitung einer Lösung von Jodaluminium in Schwefelkohlenstoff und Benzol.* Des Vf's. Methode der Darstellung von CJ_4 erheischt eine solche Lösung. Sie wird am einfachsten in der Weise bereitet, dass man Jod mit Aluminiumblechstücken in dem zur Bildung von Al_2J_6 erforderlichen Verhältnisse mit etwa der dreifachen Menge CS_2 zusammenbringt und in einer geschlossenen Flasche bei Zimmertemperatur in Wasser stellt. Nach zweitägiger Digestion, wobei täglich einmal umgeschüttelt wird, ist die Lösung fertig. Sie enthält auch bei überschüssigem Aluminium etwas freies Jod. Aehnlich lässt sich auch eine Benzollösung bereiten. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 288—89. April. [23. Febr.])

G. Gustavson, *Umwandlung der Kohlenstoffchloride in Bromide.* Die Kohlenstoffchloride CCl_4, C_2Cl_4, C_2Cl_6 lassen sich durch Al_2Br_6 leicht in die entsprechenden Bromide überführen. Die Einwirkung ist bei CCl_4 bei weitem nicht so energisch, wie mit Al_2J_6; zwar beginnt die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur, geht aber nur langsam vorwärts, da sich das Al_2Br_6 mit einer Schicht von in CCl_4 unlöslichem Al_2Cl_6 bedeckt. Im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt und geschüttelt, reagirt das Gemenge momentan. Ausbeute 88,7 p. c., nach 3 stünd. Erhitzen 92,2 p. c. der theoretischen Menge. Minder befriedigt ist die unter ähnlichen Umständen vollführte Umwandlung von C_2Cl_4 und C_2Cl_6. Werden die drei Kohlenstoffchloride mit Br versetzt und alsdann allmälig anfangs unter Abkühlung, später unter gelindem Erwärmen Al-Stückchen eingetragen, so erleiden sie alle eine Umwandlung in C_2Br_6, das mittels Schwefelkohlenstoff oder Wasser von Al_2Cl_6 getrennt werden kann. CCl_4 reagirt unter solchen Verhältnissen langsamer als C_2Cl_4 und Cl_2Cl_6; es entstehen dabei basische Producte, und die Ausbeute ist relativ gering. C_2Cl_4 liefert selbst bei unzureichenden Br-Mengen nur C_2Br_6, da in solchen Fällen überschüssiges C_2Cl_4 unverändert bleibt. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 286—88. April.)

E. Filhol und **Senderens,** *Einwirkung von Schwefel auf die Lösungen verschiedener Metallsalze.* Erhitzt man fein vertheilten Schwefel mit einer Lösung von Silbersulfat zum Sieden, so scheidet sich Schwefelsilber ab und in der Flüssigkeit ist Schwefelsäure nachzuweisen. Die Umsetzung erfolgt jedenfalls nach der Gleichung

$$3(AgSO_4) + S_4 + 4HO = 3AgS + 4SO_4H.$$

Nach den Grundsätzen der Thermochemie lässt sich dieses Resultat voraussehen. Man hat nach Berthelot (Traité de Mécanique chimique)

Erstes System		Zweites System	
3AgO entwickelt . . .	+ 10,5 cal	3AgS entwickelt . . .	+ 4,5 cal
$3SO_3HO$ gelöst . . .	+314,1 „	$4SO_3HO$	418,8 „
$3AgO,SO_3$ gelöst . . .	21,6 „		423,3 cal
HO	34,5 „		
	380,7 cal		

Also eine Differenz zu Gunsten des zweiten Systems von +43,6 cal.

Der Schwefel zersetzt auch das Silbernitrat unter Abscheidung freier Salpetersäure, während sich zugleich Schwefelsilber und Schwefelsäure bildet:

$$3AgO,NO_5 + S_4 + 4HO = 3AgS + 3NO_5HO + SO_3HO.$$

Der linken Seite dieser Gleichung entspricht der Werth 141,9 cal, der rechten 190,5 cal, eine Differenz zu Gunsten der letzteren von +48,6 cal.

Das Carbonat, Oxalat und Acetat des Silbers werden in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden zersetzt. Mit dem Carbonat und Acetat beginnt die Reaction schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur, das Chlorsilber dagegen wird nicht zersetzt. Wenn man die beiden Systeme:

$$3AgCl + S_4 + 4HO = 3AgS + 3HCl + SO_3HO$$

vergleicht, so findet man für das erstere 225,6 cal und für das zweite 227,1 cal. Die Differenz von 1,5 zu Gunsten des zweiten steigt auf 3,9 cal, wenn man von der folgenden Gleichung ausgeht:

$$3(AgOHCl) + S_4 + HO = 3AgS + 3HCl + SO_3HO.$$

Bleisulfat wird durch Schwefel äusserst langsam zersetzt und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit reagirt nicht sauer, wodurch die Bildung von etwas Disulfat wahrscheinlich wird.

Das Sulfat, Nitrat und Chlorid des Kupfers werden von Schwefel nicht zersetzt. (C. r. **93.** 152—54. [18.*] Juli.)

H. Precht und **B. Wittjen,** *Löslichkeit von Salzgemischen der Salze der Alkalien und alkalischen Erden bei verschiedener Temperatur.* Folgende Salzgemische wurden untersucht: Chlorkalium und Chlornatrium; Chlorkalium und Chlormagnesium; Chlorkalium, Chlornatrium und Chlormagnesium; Chlorbarium und Chlornatrium. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1667—75. 25. [12.] Juli. Neu-Stassfurt.)

P. Casamajor, Notiz über die *Entwickelung von Schwefelwasserstoff durch Zersetzung von Sulfiden.* Nach SKEY (**73.** 369) entwickelt Bleiglanz mit verdünnter Schwefelsäure, wenn er in Berührung mit Zinn gebracht wird, Schwefelwasserstoff. Der Vf. hat gefunden, dass zahlreiche Sulfide, welche von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen werden, ebenso wie der Bleiglanz, Zersetzung erleiden, sobald sie mit Zink innerhalb der Säure entweder in directe Berührung gebracht, oder mit demselben durch einen Draht verbunden werden. Das gleiche ist der Fall, wenn man Quecksilber mit etwas Zink versetzt, welches sich darin löst, verdünnte Schwefelsäure darüber giesst und das zu zersetzende Sulfid hinein wirft. (Chem. N. **44.** 44. 22. Juli.)

N. Beketoff, Ueber *Kaliumoxyd.* In einem Silbercylinder wurde Kaliumsuperoxyd, K_2O_4, mit metallischem Kalium, welches letztere mit Silber gemengt, resp. zum Theil legirt war, erhitzt. Dabei scheint zunächst ein Körper KAgO zu entstehen, der sogar auch in der Hitze ziemlich beständig ist. So dargestelltes K_2O, das zu den nachfolgenden Versuchen diente, war ein Gemenge von K_2O mit metallischem Silber; in einem Falle enthielt das Präparat 30 p. c., im anderen 66 p. c. K_2O. Es löste sich in Wasser unter starker Erhitzung und ohne jedwede Gasausscheidung. Ein Versuch mit Wasserstoffgas in einer Röhre über Quecksilber lehrte, dass sich das Kaliumoxyd noch leichter zu Metall reduciren lasse als selbst Natriumoxyd; bei einigem Anwärmen stieg sofort das Quecksilber rapid, wobei das entstehende K mit Ag eine Spiegelbildung am Glase veranlasste. Nach beendetem Versuche in die Röhre eingeführtes H_2O veranlasste abermals H-Entwickelung.

Die Bestimmung der Hydratationswärme geschah mit etwas weniger als 8 g, entsprechend 2,5 g K_2O. Diese Menge lieferte 1788,8° C., wobei die Temperaturerhöhung des Wassers 3,2° betrug. Auf 1 Mol. (94) berechnet, giebt dies 67 400. Aus BERTHELOT'S Ziffer für die Hydratation der Monohydrate (24 920) ergiebt sich für $K_2O + H_2O = 2KHO$: 42 480. Andererseits beträgt die Oxydations- und Hydratationswärme nach THOMSEN (für K_2) —16 450, daher die Bildungswärme von festem K_2O aus den Elementen 164 500—67 400 = 97100, oder für 1 Atom: 48 550. Ist die Oxydationswärme, sowie die Wärme der ersten Hydratation bekannt, so ergiebt sich für die Reaction des Wasserstoffes mit K_2O:

$$34\,500 + 21\,240 - 48\,550 = +719,$$

womit die bedeutende Einwirkung des H auf K_2O erklärlich erscheint. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 394—95. Juni. [4. Mai.] Charkow.)

P. Engel und **J. Ville,** Ueber die *Löslichkeit der kohlensauren Magnesia in kohlensaurem Wasser.* Die bis jetzt hierüber bekannten Angaben sind unvollständig und widersprechend. Vff. haben die Untersuchung von Neuem aufgenommen und die Abhängigkeit der Löslichkeit einerseits vom Druck und andererseits von der Temperatur mit folgenden Resultaten bestimmt:

Druck	Temperatur	$MgCO_3$, gelöst in 1 l kohlens. Wasser	Druck	Temperatur	$MgCO_3$, gelöst in 1 l kohlens. Wasser
1,0 Atm.	19,5°	25,79 g	751 mm	13,4°	28,45 g
2,1	19,5	33,11	763	19,5	25,79
3,2	19,7	37,3	762	29,3	21,945
4,7	19,0	43,5	764	46,0	15,7
5,6	19,2	46,2	764	62,0	10,35
6,2	19,2	48,51	765	70,0	8,1
7,5	19,5	51,2	765	82,0	4,9
9,0	18,7	56,59	765	90,0	2,4
			765	100,0	0,0

(C. r. **93**. 340 u. 341. [16.*] Aug.)

Delafontaine, Ueber das *Decipium und Samarium.* Im Jahre 1878 machte der Vf. Angaben über ein neues, im Samarskit enthaltenes Metall, welches er Decipium nennt; er bestimmte das Aequivalent des Decipin gleich 122 und beschrieb das Absorptionsspectrum. Seitdem hat er gefunden, dass dieses sogen. Decipin ein Gemenge zweier neuer Oxyde ist, von denen dem einen das Aequivalent 130 zukommt, während das des anderen bedeutend niedriger ist. Das erstere scheint kein Absorptionsspektrum zu geben, das andere giebt das früher beschriebene Spektrum. Mit dem Namen Decipium soll nur das Element bezeichnet werden, welches in der Erde mit dem Aequivalent 130 enthalten ist. Das andere ist das von Lecoq beschriebene Samarium, dessen Oxyd (Samarin) höchstens das Aequivalent 117 hat. Im Mai des vorigen Jahres machte Marignac Mittheilungen über zwei Erden aus dem Samarskit, welche er mit Y_α und Y_β bezeichnet. Die letztere, für welche er das Aequivalent 115 angiebt, scheint identisch mit dem Samarin zu sein; was die erstere (Y_α = 120,5) betrifft, so könnte man annehmen, dass sie ein Gemenge von Decipin und Terbin ist. (C. r. **93**. 63—64. [11.*] Juli.)

F. W. Clarke, Ueber einige *Doppel- und Tripeloxalate,* welche Chrom enthalten. Chromoxalat verbindet sich mit anderen Oxalaten und giebt damit eine Reihe gut ausgebildeter Doppelsalze. Die eine Reihe wird durch das blaue Chromoxalat, $Cr_2K_6C_{12}O_{24}6H_2O$, die andere durch das rothe Salz, $Cr_2K_2C_8O_{16}8H_2O$, repräsentirt. Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Verbindungen gehören höheren Reihen an. Die Barium-, Strontium- und Calciumsalze dieser Reihen sind von Rees-Reece entdeckt, welcher durch Mischen von Lösungen des Ammoniumsalzes mit den Chloriden von Barium, Strontium und Calcium dunkelviolette, seidenglänzende Nadeln erhielt, die folgenden Formeln entsprachen:

1. $Cr_2Ba_3C_{12}O_{24}, 12H_2O$,
2. $Cr_2Ba_3C_{12}O_{24}, 18H_2O$,
3. $Cr_2Sr_3C_{12}O_{24}, 18H_2O$,
4. $Cr_2Ca_3C_{12}O_{24}, 36H_2O$.

(**46**. 14). Durch ein abweichendes Verfahren erhielt Berlin ein Calciumsalz mit 18 aq, ein Bleisalz mit 15 aq und ein Silbersalz mit 9 aq.

Auf Veranlassung des Vf's. hat **E. K. Kebler** das von Rees-Reece beschriebene Bariumsalz dargestellt, wobei er anstatt des Ammoniumsalzes das entsprechende Kaliumsalz anwandte. Die sich dabei abscheidenden grünen, seideglänzenden Nadeln wurden aus heissem Wasser umkrystallisirt, wodurch man zwei Salze mit verschiedenem Wassergehalte erhielt, das eine mit 12 aq, ein anderes mit 7 aq; jenes stimmte mit dem Salze von Rees-Reece überein. Die Versuche zur Feststellung der Bedingungen, unter welchen diese Salze entstehen, haben zwar noch keine bestimmten Resultate geliefert, doch sind dabei einige interessante Thatsachen beobachtet worden. Es wurden vier Proben des Doppeloxalates gefällt, zwei aus verdünnten und zwei aus concentrirten Lösungen, und zwar jedesmal eine davon in der Kälte und eine in der Wärme. Alle Niederschläge bildeten grüne, seideglänzende Nadeln. Die aus concentrirten Lösungen dargestellten enthielten 6 aq. Der Niederschlag aus kalter verdünnter Lösung gab ein zweifelhaftes analytisches Resultat, der aus heisser verdünnter Lösung aber ein Salz mit 8 aq. Jedenfalls ist das erste Salz als ein bestimmtes Hydrat zu betrachten, ebenso wie die beiden Hydrate von Rees-Reece mit 12 und 18 aq; alle übrigen scheinen Mischungen höherer und niederer Hydrate zu sein. Die Farbe der Salze ist um so dunkler, je höher ihr Wassergehalt ist.

Auch die Strontiumsalze wurden von Kebler unter denselben abweichenden Bedin-

gungen dargestellt. Aus kalten Lösungen erhielt man das Salz $Cr_2Sr_3C_{12}O_{24}\,12\,H_2O$, dessen Mutterlauge ein anderes mit 10½ aq lieferte. Aus heissen conc. Lösungen scheidet sich ein Salz mit 10 aq ab. Vf. ist geneigt, diese letzteren beiden Salze als Mischungen von Salzen mit 12 und 6 aq zu betrachten, welches letztere indess noch nicht dargestellt werden konnte. Als man die Mutterlaugen aller dieser Salze vereinigte und concentrirte, schied sich daraus ein sehr dunkelgrün gefärbtes Salz ab, welches die Formel $Cr_2Sr_2K_2C_{12}O_{24}$ mit 11 oder 12 aq zu haben scheint. Dieses neue Trippelsalz war die Veranlassung, die Darstellung des entsprechenden Bariumsalzes zu versuchen, indem man das gewöhnliche Bariumchromoxalat mit einer äquivalenten Menge des Kaliumsalzes in siedendem Wasser löste, die Mischung mit Bariumcarbonat erhitzte, um etwas freie Oxalsäure zu beseitigen, hierauf filtrirte und der Krystallisation überliess. In der That scheiden sich dabei Krystalle von der Zusammensetzung $Cr_2Ba_2K_2C_{12}O_{24}$ mit 5 oder 6 aq ab. Die Art und Weise, wie diese Salze entstehen giebt auch einen Aufschluss über ihre Constitution. Betrachtet man das Chromoxalat als ein saures Salz von der Formel: $\left.\begin{matrix} H.C_2O_4 \\ H.C_2O_4 \\ H.C_3O_4 \end{matrix}\right\} Cr - Cr \left\{\begin{matrix} C_2O_4.H \\ C_2O_4.H \\ C_2O_4.H \end{matrix}\right.$, so können die 6 Atome H entweder durch 6 Atome Kalium oder durch 3 Atome Barium oder durch zwei von jedem ersetzt werden. Nimmt man das Chrom dreiwerthig an, so muss die Formel halbirt werden. (Amer. Journ. **3**. 197—201. Juni.)

J. Girardin, *Künstliche Bildung von Vivianit.* Nach einer Mittheilung von Rénard erhält man durch Einäschern von Knochenkohle, welche längere Zeit zur Entfärbung des Zuckersaftes gedient hat, eine halb geschmolzene opake Masse von blassblaugrüner Farbe. Der Vf., welcher diesen Versuch wiederholte und die Beobachtung Rénard's bestätigt gefunden hat, glaubte zuerst, die Färbung rühre von Ultramarin her, dessen Bildung man nicht selten auch in den Sodaöfen beobachtet hat. Die Analyse ergab aber, dass die Substanz nichts anderes als ein mehr oder weniger wasserhaltiges Eisenoxydphosphat ist, welches von den Mineralogen mit den Namen Blaueisenerz, Anglarit, Multicit oder Vivianit bezeichnet worden ist. Es ist dieselbe Substanz, welche auch die fossilen Knochen blau färbt. Die Entstehung derselben ist jedenfalls nur dadurch zu erklären, dass der Zuckersaft, welcher immer mehr oder weniger sauer ist, die Filtrircylinder angreift, wodurch Eisen in die Knochenkohle eingeführt wird. Beim Einäschern wirkt dann das Eisensalz auf das Kalkphosphat und führt zur Entstehung des blauen Eisenphosphates. Dasselbe Salz entsteht auch, wenn man die Asche nicht gebrauchter frischer Knochenkohle mit einem Eisensalze imprägnirt und glüht. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4**. 14 bis 16. Juli.)

E. Ramann, Ueber *Passivität des Eisens.* Vf. theilt die Endresultate einer grösseren Reihe von Versuchen mit, welche zeigen, dass die Ursache der Passivität des Eisens stets ein Ueberzug von Eisenoxyduloxyd ist, welcher auf verschiedene Weise entstehen kann. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1430—33. 11. Juli. [Mai.] Eberswalde.)

E. Ramann, *Zersetzbarkeit des Wassers durch metallisches Eisen.* Durch Kochen von 10 g fein gepulvertem, durch Wasserstoff reducirtem Eisen mit Wasser wurden in weniger als einer Stunde annähernd 12 ccm Wasserstoffgas erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1433. 11. Juli. [Mai.] Eberswalde.)

E. Ramann, *Eisenamalgam.* Dasselbe bildet sich leicht, wenn man pulverförmiges Eisen mit Natriumamalgam unter Wasser zusammenbringt: es findet eine sehr starke Wasserstoffentwickelung statt und das Eisen wird in erheblichen Mengen von dem Quecksilber aufgenommen. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1433—34. 11. Juli. [Mai.] Eberswalde.)

Forquignon, Untersuchungen über *hämmerbares Gusseisen.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23**. 433—554. Aug.; C.-Bl. 1881. 36.)

Ad. Frantz, *Zink und Messing im Alterthume.* (B.-H.-Z. **40**. 231—33 u. 251—53. 24. Juni u. 8. Juli. Halberstadt.)

Lecoq de Boisbaudran, Untersuchungen über die *Chloride des Gallium.* Das Gallium wird bei gewöhnlicher Temperatur von trocknem Chlor leicht angegriffen unter beträchlicher Wärmeentwicklung. Wenn man die Röhre in welcher die Reaction vorgenommen wird ein wenig erwärmt oder wenn man grössere Mengen des Metalls hat, so umgiebt sich letzteres mit einer fahlen Flamme. Ist der Chlorstrom schwach, so sammelt sich bei passender Erwärmung um das Metall herum bald eine farblose, stark lichtbrechende, wenig flüchtige Flüssigkeit, welche hauptsächlich aus Galliumchlorür besteht. Bei überschüssigem Chlor ist das Produkt gleichfalls farblos, aber leichter schmelzbar und viel flüchtiger. Es besteht dann aus Chlorid, welches leicht sublimirt und schöne weisse Krystalle bildet. Dieser Versuch lässt sich gut in einer horizontalen Röhre ausführen, welche zu mehreren Kugeln aufgeblasen ist. Das Metall wird in die zweite Kugel, vom Eintritt des Chlors an gerechnet, gebracht. Die erste Kugel erhitzt man, um das Zurückfliessen der flüssigen Chloride zu verhüten. Man lässt das Chlor zugleich mit trocknem

Stickstoff eintreten. Zur Darstellung des Chlorürs mässigt man den Chlorstrom, so dass nur ein Theil des Metalls angegriffen wird, schmilzt die Kugel, welche Metall und flüssiges Chlorür enthält ab und erhitzt einige Stunden auf 200°. Das Chlorid wird in reinem Zustande erhalten, wenn man das Chlorür aus einer Kugel in die andere, zuerst im Chlorstrom und dann zwei- oder dreimal in reinem Stickstoff überdestillirt. Während dieser Destillation ist es nöthig, die Verengungen zwischen den Kugeln stark zu erhitzen, weil sonst die Substanz nicht in Form von Dampf übergehen, sondern über die Glaswände fliessen würde, ohne sich zu verflüchtigen.

Das *Galliumchlorür* hat zahlreichen Analysen zufolge die Formel $GaCl_2$, entspricht also den Chlorüren der Eisengruppe. Wasser wirkt lebhaft darauf ein, an feuchter Luft zerfliesst es rasch zu einem weissen klaren, dicken Syrup unter Entwicklung von etwas Gas. Dieser Syrup, in Wasser gegossen, welches mit Salpetersäure angesäuert ist, bildet am Boden des Gefässes eine Schicht, aus welcher rasch zahlreiche Bläschen aufsteigen, was bis zur vollständigen Lösung des Syrups fortdauert. Bringt man das Galliumchlorür in Berührung mit flüssigem Wasser, aber langsam, indem man letzteres durch eine Capillarröhre zusetzt, so bräunt sich das Salz, und der gebildete Syrup wird ebenfalls braun. Erfolgt der Wasserzusatz weniger vorsichtig, so wird die ganze Masse chocoladenbraun. Es bilden sich braune flockige Massen, und zu gleicher Zeit entweichen reichliche Gasmengen. Endlich, wenn der Wasserzusatz sehr rasch erfolgt, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, das Wasser erfüllt sich mit einem reichlichen flockigen, grauschwarzen Niederschlag, welcher ein oder zwei Tage lang im offnen Gefäss Gas ausstösst. Zuletzt wird der Niederschlag weiss und erlangt das Aussehen des gewöhnlichen Galliumoxydes; bleibt er aber in Verbindung mit seiner Mutterlauge, so vermindert er sich allmälig und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur fast, und bei 100° ganz vollständig auf. Die Flüssigkeit wird durch Wasserzusatz nicht getrübt, Ammoniak aber giebt einen reichlichen Niederschlag von weissem Galliumoxyd. Es scheint hiernach ein lösliches Oxychlorid zu existiren, welches dem Sesquioxyd oder dem Sesquichlorid entspricht. Die grauen Flocken lösen sich in verdünnter Salzsäure, verdünnter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Gas. Ihre frisch bereitete salzsaure Lösung reducirt energisch das Kaliumpermanganat, was auch durch den grauen Niederschlag selbst geschieht, nicht aber durch das darüberstehende Wasser. Das Gas, welches bei der Einwirkung von Wasser auf Galliumchlorür entwickelt wird, hat einen starken Geruch ähnlich wie Schwefelwasserstoff. Es bräunt Bleipapier, Silberpapier und Kupferpapier, doch hat die Flüssigkeit, aus welcher es sich entwickelt, diese Eigenschaft nicht; es enthält demnach keinen Schwefelwasserstoff. Offenbar bildet sich zuerst je nach der Menge des zugesetzten Wassers entweder ein Hydrat des Galliumchlorürs oder Galliumoxydul. Beide Körper, welche sehr begierig sind, sich mit Sauerstoff zu verbinden, zersetzen das Wasser, und der sich hierbei entwickelnde Wasserstoff scheint theilweise mit Gallium verbunden zu sein. Nimmt man statt reinen Wassers solches, welches mit Salpetersäure schwach angesäuert ist, oder auch mehr oder weniger verdünnte Salpetersäure, so tritt fast keine Bräunung des Salzes und auch keine Gasentwickelung ein, sondern man beobachtet nur die Entwicklung von salpetrigen Dämpfen.

Das Galliumchlorür schmilzt bei 164° und siedet bei 535°. Nach dem Schmelzen erhält es sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit im Zustande der Ueberschmelzung. Im festen Zustande bildet das Galliumchlorür in der Regel schöne weisse Krystalle, doch sind dieselben mitunter auch halb undurchsichtig und von grauer Farbe. Diese Modification scheint sich besonders durch längeres Erhitzen mit überschüssigem metallischen Gallium zu bilden. Das graue Chlorür schmilzt zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, welche sich beim Abkühlen zuerst mit weissen Krystallen erfüllt, dann erstarrt die Masse und wird rasch grau. Erfolgt aber die Abkühlung rasch, so ist die erstarrte Masse weiss, wird aber beim Wiedererhitzen bis nahe zu ihrem Schmelzpunkte grau. Es scheint hier eine isomere Modification vorzuliegen.

Das *Galliumchlorid* entspricht dem Galliumoxyd und hat die Formel Ga_2Cl_6; es schmilzt bei etwa 75,5° und siedet, wenn man das Bad, welches zur Erhitzung dient, auf 215—220° gebracht hat; der entweichende Dampf ist wahrscheinlich etwas weniger warm als 215 oder 220°. Das Galliumchlorid zeigt wie das Chlorür ebenfalls das Phänomen der Ueberschmelzung. Es krystallisirt durch Abkühlung und durch Sublimation. Das geschmolzene Salz absorbirt mit Leichtigkeit Gase, welche es beim Krystallisiren wieder entlässt. Aus jedem Krystall entweichen im Augenblicke seiner Bildung zahlreiche kleine Bläschen. Diese Erscheinung wurde für Stickstoff und für Chlor beobachtet. Die Dampfdichte wurde bei 273° gleich 11,9 gefunden; berechnet für Ga_2Cl_6: 12,2. Bei höheren Temperaturen tritt Dissociation ein; man fand bei 357° die Dichte = 10,0 und bei 447° = 7,8. Dagegen wurde umgekehrt die Dampfdichte in der Nähe des Siedepunktes beträchtlich höher als die theoretische gefunden, nämlich bei 247° = 13,4 (FRIEDEL fand

mit dem MEYER'schen Apparate im Quecksilberdampfe 8,5 und im Schwefeldampfe 6,6). Das geschmolzene Gallium besitzt bei 80° eine Dichte von 2,36, bezogen auf Wasser von 80°. An der Luft raucht das Galliumchlorid stark und zerfliesst unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu einem dicken Syrup, welcher bei gelinder Wärme zu einer amorphen hygroskopischen Masse eintrocknet; diese zieht ebenfalls Wasser an und geht in eine Gallerte über (ähnlich der Kieselgallerte), welche an der Luft nicht wieder zerfliesst, aber sich in kaltem Wasser vollständig löst. (C. r. **93.** 294—97 und 329—31. [8.*] und [16.*] Aug.)

Porumbaru, Ueber die *Cobaltamine.* Das saure Pyrophosphat des Roseokobaltamins,

$$P_2O_{10}[Co_2O_3(NH_3)_5]HO + 26HO,$$

und das neutrale Pyrophosphat,

$$P_3O_{15}2[Co_2O_3(NH_3)_5] + 11HO,$$

verlieren, wenn sie in geschlossenen Röhren mit Wasser auf 175° erhitzt werden, Ammoniak und verwandeln sich in ein unlösliches Phosphat, welches Kobalt, Ammoniak und Phosphorsäure in dem äquivalenten Verhältnisse 1 : 1 : 0,5 enthält. Dieses hat eine blaue Farbe, krystallisirt in rechtwinkligen Tafeln und kann durch die Formel $PO_5[Co_2O_3(NH_3)_2]$ ausgedrückt werden; es giebt mit Salzsäure Kobaltchlorid und Luteochlorid und kann deshalb als ein Doppelphosphat von Kobalt und Luteokobaltamin angesehen werden, wonach man die obige Formel verdreifachen muss:

$$(Co_2O_3)_2[Co_2O_3(NH_3)]_6\,3PO_5.$$

Erhitzt man nicht blos auf 225°, so erhält man anstatt des blauen Körpers schöne violette Krystalle, welche an Chromsesquioxyd erinnern. Sie haben die Zusammensetzung $PO_5(CoO)_2NH_4O + 2HO$, sind also ein Doppelphosphat von Kobaltoxydul und Ammoniak. Damit sich aus dem Kobaltsesquioxyd das Oxydul bilden konnte, musste ein Theil des Ammoniakwasserstoffes durch den Sauerstoff verbrannt werden und infolge dessen Stickstoff entweichen. Dies wurde in der That durch den Versuch nachgewiesen. Der violette Körper ist in kalter Salzsäure löslich und kann aus der Lösung durch Ammoniak wieder niedergeschlagen werden, löst sich aber in dem überschüssigen Fällungsmittel. Die so erhaltene Lösung absorbirt aus der Luft Sauerstoff und zersetzt sich dadurch in das Chlorid und das Phosphat des Oxykobaltiaks. Man kann letzteres durch Zusatz von Alkohol aus der Lösung abscheiden; es entsteht ein brauner Niederschlag, welcher sich bei Gegenwart von Wasser unter Entwicklung von Sauerstoff löst. Man wäscht ihn mehrmals mit Alkohol. Die Analyse ergab ein äquivalentes Verhältniss von Kobalt, Sauerstoff, Ammoniak und Phosphorsäure gleich 1 : 2 : 5 : 0,5. Man kann demnach die Formel:

$$PO_5[(CoO_2)_2(NH_3)_5] \quad \text{oder} \quad PO_5[Co_2O_4(NH_3)_5]$$

schreiben. Durch Desoxydation entsteht ein Phosphat des Roseokobaltamins von ziegelrother Farbe: $PO_5[Co_2O_3(NH_3)_5]$. Dieser Körper verliert beim Erhitzen in geschlossenen Röhren Ammoniak und bildet ein Doppelphosphat des Kobalts und Roseokobaltamins mit dem äquivalenten Verhältnisse zwischen Kobalt, Ammoniak und Phosphorsäure gleich 2 : 1 : 0,75, woraus sich die Formel $P_2O_{10}[(Co_2O_3)_2(NH_3)_3]$ ableitet. Da aber bei der Behandlung mit Salzsäure Kobaltchlorid und ein Chlorid des Roseosalzes entstehen, so ist es richtig, diese Formel mit 5 zu multipliciren.

Das Pyrophosphat des Luteosalzes führt zu denselben Reactionen. Da die Formel, welche BRAUN diesem Körper giebt, etwas complicirt ist:

$$3[Co_2O_3,6NH_3] + 5PO_5 + 40HO,$$

und nicht erkennen lässt, wie ein Pyrophosphat entstehen kann, so hat Vf. den Körper von neuem analysirt und das Verhältniss zwischen Kobalt, Ammoniak und Phosphorsäure wie 1 : 6 : 1 gefunden, woraus sich für das Pyrophosphat des Luteosalzes die Formel

$$P_2O_{10}[Co_2O_3(NH_3)_6]HO + 6HO$$

herleitet. (C. r. **93.** 342—45. [16.*] Aug.)

A. Ditte, Ueber die Einwirkung von *Bleisuperoxyd auf alkalische Jodide.* Eine Lösung von Jodkalium, selbst wenn sie sehr verdünnt ist, wird durch Bleisuperoxyd zersetzt, indem sich Jod abscheidet und weisse, glänzende Krystalle von der Zusammensetzung 2(PbJ,PbO)HO bilden; es sind dieselben, welche der Vf. schon durch Einwirkung von Bleioxyd auf Jodkalium erhalten hat. Ist die Luft abgeschlossen, so hat die Reac-tion hiermit ihr Ende. Bei Zutritt von Luft aber bildet sich in der Lösun Kaliumcarbonat und die Reaction wird verwickelter. Es entsteht hierbei e von der Formel $PbJ,PbO,CO_2KO,2HO$. Weit rascher erfolgt die Bildung

wenn man in die Lösung Kohlensäure einleitet oder etwas Kaliumdicarbonat zusetzt. Ist die Menge der Kohlensäure oder des Dicarbonates grösser, so entsteht das Salz:

$$2(PbJ,PbO)3(CO_2KO),2HO.$$

Leitet man in ein Gemenge von Bleisuperoxyd und überschüssigem Jodkalium Kohlensäure, so wird Jod abgeschieden und bald verwandelt sich das Superoxyd in glänzende, weisse Krystallnadeln von $PbJ,KJ,4HO$, oder wenn die Lösung entsprechende Mengen von Jodkalium und Kaliumdicarbonat enthält: $PbJ,KJ,CO_2KO,3KO$. Ist das Jodkalium nicht im Ueberschusse, so entsteht unter Abscheidung von Jod das Doppelcarbonat: $2(PbOCO_2)KOCO_2$. (C. r. **93.** 64—67. [11.*] Juli.)

Charles A. Cameron und **Edm. W. Davy**, Ueber einige, bis jetzt noch nicht beschriebene *Selenverbindungen.* Neutrales selensaures Quecksilberoxyd, $HgSeO_4$; basisch selensaures Quecksilberoxyd, $HgSeO_4(HgO_2)$; selensaures Quecksilberoxydul, Hg_2SeO_4; selensaures Dimercurammonium, $(NHg_2)_2SeO_4,2H_2O$. — Einwirkung von Selensäure auf Quecksilber: bei überschüssigem Quecksilber bildet sich Selenit: $Hg + H_2SeO_4 = HgSeO_3 + H_2O$, bei überschüssiger Selensäure dagegen Selenat. — Mercuriselenocyanid, $Hg(CySe)_2$; Mercuroselenocyanid, $Hg_2(CySe)_2$; Ammoniumselenocyanid, NH_4CySe; Kaliumselenocyanid-Mercuricyanid, $KCySe + HgCy_2$; Kaliumselenocyanid-Mercurisulfocyanid, $KCySe + Hg(CyS)_2$; Kaliummercuriselenocyanid, $KCySe + Hg(CySe)_2$; Kaliumselenocyanid-Mercurijodid, $KCySe + HgJ_2$; Kaliumselenocyanid-Mercurichlorid, $KySe + HgCl_2$; Kaliumselenocyanid-Mercuribromid, $KCySe + HgBr_2$. (Chem. N. **44.** 63 u. 64. 5. Aug. [27. Juni.] Roy. Irish. Acad.)

Étard, Ueber *basische Kupfersulfite.* Verbindungen dieser Art wurden erhalten durch Einleiten eines Stromes schwefliger Säure in Lösungen von Kupferacetat von verschiedener Concentration und verschiedener Temperatur. (Bull. Par. **36.** 130. 20. Aug. [8.* Juli.] Paris, Soc. Chim.)

D. Klein, Ueber die *Titanowolframate* nach den Arbeiten des verstorbenen **Raoul Lecarme.** Nach LECARME gehören die Titanowolframate zwei verschiedenen Typen an: Titanoduodeciwolframate, analog den Silicoduodeciwolframaten von MARIGNAC, und Titanodeciwolframate, analog den Silicodeciwolframaten. Die Säuren beider Reihen sind vierbasisch, ihre Formeln sind:

$$12WO_3,TiO_2,4H_2O + n\,Aq \text{ und}$$
$$10WO_3,TiO_2,4H_2O + m\,Aq.$$

Die Darstellung dieser Salze wurde ganz nach derselben Methode ausgeführt, welche MARIGNAC zur Darstellung der Silicowolframate in Anwendung gebracht hatte. (Bull. Par. **36.** 17 und 18. 5. Juli. Paris, Soc. Chim.)

V. Merz und **W. Weith**, Ueber *Amalgame.* Die Vff. haben die Frage, ob die Amalgame im Allgemeinen als wirkliche chemische Verbindungen oder blosse amorphe, mechanische Mischungen anzusehen sind, von neuem der Untersuchung unterworfen, indem sie die Amalgame darauf hin prüften, ob sie beim regulirten Erhitzen ihr Quecksilber „continuirlich oder aber fassbar abgestuft" verlieren. Es zeigte sich hierbei für eine Reihe von Amalgamen, dass sie auch bei mässigem Erhitzen bestimmte Verbindungen nicht liefern.

Die Amalgame des Goldes, Silbers, Kupfers, Wismuths, Bleis, Zinns, Zinks und Cadmiums verlieren ihr Quecksilber ganz oder doch bis auf geringe Mengen schon bei oder noch unter der Siedetemperatur des Quecksilbers. Wo kleine Quecksilberresidua geblieben waren, ist die Ursache wohl mehr einer mechanischen Absperrung als chemischer Wirkung zuzuschreiben. Andererseits bildet die leichte Zersetzbarkeit der Amalgame noch offenbar keinen Beweis, dass chemische Verbindungen in ihnen nicht vorliegen. Beachtet man übrigens die grosse Veränderlichkeit der Amalgame zusammen mit der Angabe, dass beim Abpressen der sogen. Quecksilberlösungen von Metallen nicht diese selbst, sondern bestimmte Quecksilberverbindungen zurückbleiben, so hat es wohl am meisten für sich zu supponiren, dass wenigstens sehr viele Amalgame zwar nur moleculare Verbindungen, aber nach festen Verhältnissen sein mögen.

Am meisten zeigen die Amalgame des Kaliums und Natriums den Charakter chemischer Verbindungen. Sie verlieren ihr Quecksilber sogar bei der Siedetemperatur des Schwefels, sowie in einem Gasstrome, das sind Umstände, wo blosse Gemenge sehr rasch entmengt sein sollten, doch nur äusserst langsam. Auch sprechen für das Vorhandensein wirklicher chemischer Verbindungen die überraschenden Schmelzpunktsverhältnisse. Wahrscheinlich bestehen diese Amalgame wie bei relativ niedriger (Saigerungsvorgänge) so auch bei höherer Temperatur aus verschiedenen Verbindungen, indessen keine von ihnen hat dauerhaften Bestand, und waren daher wiederkehrende feste Zusammensetzungsverhältnisse nicht zu finden. Alkalimetallamalgame von fester Zusammensetzung werden wahrscheinlich durch Aussaigern grösserer Amalgammengen zu erlangen sein, auch vielleicht durch

Erhitzen, wenn erheblich unterhalb der Siedetemperatur des Quecksilbers operirt wird. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1438—47. 11. Juli. [Juni.] Zürich.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

E. Schulze und **J. Barbieri**, Ueber das *Vorkommen von Allantoïn im Pflanzenorganismus*. Wenn man mit Knospen besetzte Zweige der gewöhnlichen Platane in Wasser stellt, bis die Knospen sich entfaltet haben, so lässt sich aus den jungen Trieben eine sehr stickstoffreiche Substanz ausscheiden, welche in Zusammensetzung und Eigenschaften eine solche Uebereinstimmung mit Allantoïn zeigt, dass die Vff. nicht anstehen, sie damit als identisch zu erklären. Die genommene Menge betrug 0,5 bis 1 p. c. des lufttrocknen Untersuchungsmateriales. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1602—5 und 1834. 25. [15.] Juli und 12. Sept. [6. Aug.] Zürich.)

H. Greenish, *Untersuchung des Fucus amylaceus*. Die Untersuchung wurde unternommen, um die in der als Fucus amylaceus bekannten Alge, dem Sphaerococcus lichenoides Ag. vorkommenden Kohlehydrate genauer zu untersuchen als bisher geschehen. Die im Handel unter dem Namen Zeylon-Moos, auch Zeylon-Agar-Agar vorkommende Drogue wächst an den Küsten von Zeylon, China und Java, und soll dort schon lange als Heil- und Nahrungsmittel gedient haben. Das wässerige Decoct erstarrt beim Erkalten zu einer festen Gallerte. Es war namentlich diese gallertbildende Substanz, auf welche der Vf. seine Aufmerksamkeit lenkte. Dass die Alge ihrem Namen gemäss in der That Stärkemehl enthält, was bestritten worden ist, hat er mikroskopisch und chemisch nachgewiesen, und darin stimmen seine Resultate mit denen von Gonnermann und Ludwig überein.

Aus den weiter erhaltenen Resultaten ergiebt sich, dass die untersuchte Drogue nicht weniger als 7 Kohlehydrate enthält, nämlich: 1. einen in Wasser unlöslichen Schleim, 2. eine gallertbildende Substanz, 3. Stärkemehl, 4. eine pararabinartige Substanz, 5. Metarabin, 6. Holzgummi und 7. Cellulose. Alle diese Substanzen gehen, mit Mineralsäuren gekocht, in Zucker über. Präformirter Mannit und Traubenzucker konnten nicht nachgewiesen werden. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20,** 501—7. 19. Juli.)

G. Salomon, Ueber die *Bildung von Xanthinkörpern in keimenden Pflanzen*. Die Zersetzung des Eiweiss bei dem Vorgange des Keimens von Pflanzensamen zeigt vielfache Analogien mit der im Thierkörper durch Fermente bewirkten. Ebenso wie hierbei entstehen bei der Keimung Leucin, Tyrosin, Glutaminsäure und Asparaginsäure. Von dieser Idee ausgehend, hat Vf. die Keimlinge von Lupinen (Lupinus luteus) auf Xanthinkörper untersucht, deren Bildung aus Eiweiss durch thierische Fermente Vf. früher nachgewiesen hat. In 100 g getrockneten, noch die ungefärbten Cotyledonen tragenden Keimpflänzchen fand Vf. gegen 0,2 g Xanthinkörper. Das Xanthin bildet sich erst bei der Keimung, es fehlte in 500 g ruhender Lupinensamen vollständig oder war nur in ganz geringen Mengen darin enthalten. Dagegen fand es sich in der weiter entwickelten Pflanze noch wochenlang vor und zwar sowohl in den oberirdischen Theilen als auch in der Wurzel. Was die Natur der „Xanthinkörper" betrifft, so ist Harnsäure auszuschliessen, dagegen scheint nach der Schwerlöslichkeit der salpetersauren Silberverbindung in Salpetersäure Hypoxanthin vorzuliegen, und ausserdem Xanthin. Als zweckmässig pflanzliches Material zur Darstellung von Xanthinkörpern empfiehlt der Vf. Malzkeimlinge, die keiner Trocknung und Pulverung bedürfen. (Verh. d. physiol. Ges. Berlin; Med. C.-Bl. **19.** 589—90. 6. August.)

Lamattina, Ueber die *Assimilation des Stickstoffes durch die Pflanzen*. Vf. beschreibt zuvörderst alle bisher von verschiedenen Autoren über diesen Gegenstand ausgeführten Untersuchungen und beschreibt sodann sein Verfahren eingehend unter Angabe aller angewendeten Vorsichtsmaassregeln. Es wurden mehrere Reihen von Parallelversuchen in wässerigen Lösungen ausgeführt, von denen die einen stickstofffrei, die anderen stickstoffhaltig waren. Aus der Gesammtheit seiner Beobachtungen schliesst er, dass die Pflanzen, um sich normal zu entwickeln, den Stickstoff in drei verschiedenen Formen aufnehmen müssen: in Form von Nitraten aus dem Boden, in Form von Ammoniak aus der Luft und in Form von Stickoxydul ebenfalls aus der Luft. Der durch die Wurzeln absorbirte Stickstoff in Form von Nitraten ist für den Transport und die Vertheilung der mineralogischen Substanzen bestimmt, insbesondere des Kalis in den Blättern. Der als Ammoniak absorbirte Stickstoff dient zur Bildung der Eiweisssubstanzen; das Stickoxydul endlich vervollständigt den Ernährungsprocess, indem es zur Neutralisation der überschüssigen Basen dient und an der Bildung der Alkaloïde participirt. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 62—63. Juli.)

Fr. Farsky, *Das Düngen mit Kalisalzen*. Versuche mit ClK und K_2SO_4, ausgeführt auf den Versuchsfeldern der böhm. landwirthschaftlichen Schule zu Tábor führten zu den nachstehend verzeichneten, ganz unzweifelhaften Resultaten:

Beide Salze begünstigen das Wachsthum der Rübe, doch hat das Sulfat eine geringere Ernte zur Folge als das Chlorid. Auch ist die Wirkung des Chlorides eine gleichmässigere. Die Qualität ist besser nach dem Sulfat als nach dem Chlorid. Die Vegetation war nach beiden Salzen eine üppige, das Blatt erhielt sich bis zum letzten Augenblicke frisch. Besonders bewährte sich Chlorkalium neben Kalk, namentlich unter gleichzeitiger Zuthat von Superphosphat, welche Mischung Vf. sehr empfiehlt.

Auch bei tartarischer Haide blieb die Wirkung des Sulfates hinter jener des Chlorides zurück. Letzteres beeinflusste günstig sowohl den Ernteertrag, als auch die Qualität. Die günstige Wirkung der Kalisalze findet auch im schweren Boden statt, im feuchten Boden aber ist ihre Verwendung nicht zu empfehlen, wie auch aus den schon früheren Versuchen Märker's hervorgeht. (Listy chem. 5. 319—25. Juni. Tábor.)

Fr. Farsky, *Die Stassfurter (Leopoldshaller) Düngsalze.* Die günstigen Resultate, die Vf. beim versuchsweisen Düngen mit reinen Kalisalzen erzielte, veranlassten ihn, der noch viel verbreiteten vorgefassten Meinung gegen die Stassfurter Kalisalzdünger entgegenzutreten und zu dem Zwecke neue Versuchsreihen auch mit letzteren vorzunehmen. Bei dieser Gelegenheit wurde auch eine Anzahl der Producte der vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall analysirt:

A. *Concentrirter Kalidünger Nr. 3.*

H_2O	3,12	H_2O	3,12
Unlösliche Stoffe	4,25	Unlösliche Stoffe	4,25
CaO	0,29	$CaSO_4$	0,69
MgO	4,61	$MgCl_2$	1,15
K_2O	27,03	$MgSO_4$	12,35
Na_2O	17,14	K_2SO_4	23,15
SO_3	19,25	KCl	22,95
Cl	31,42	NaCl	32,34
	107,11		100,00
ab für Cl	7,08		
	100,03		

B. *Dreifach concentrirtes Kalisalz Nr. 4.*

H_2O	3,80	H_2O	3,80
Unlösliche Stoffe	5,72	Unlösliche Stoffe	5,72
CaO	0,57	$CaSO_4$	1,38
MgO	3,69	$MgCl_2$	2,40
K_2O	33,10	$MgSO_4$	8,02
Na_2O	13,94	KCl	52,38
SO_3	6,15	NaCl	26,30
Cl	42,71		100,00
	109,68		
aa für Cl	9,62		
	100,06		

C. *Fünffach concentrirtes Kalisalz Nr. 5.*

H_2O	2,08	H_2O	2,08
Unlösliche Stoffe	0,42	Unlösliche Stoffe	0,42
CaO	0,10	$CaSO_4$	0,25
MgO	0,17	$MgCl_2$	0,25
K_2O	52,19	$MgSO_4$	0,20
Na_2O	7,54	KCl	82,57
SO_3	0,29	NaCl	14,23
Cl	48,16		100,00
	110,95		
ab für Cl	10,43		
	100,52		

D. *Gereinigtes Kalisulfat Nr. 7.*

O	0,70	H_2O	0,70
lösliche Stoffe	0,75	Unlösliche Stoffe	0,75
O	0,26	$CaSO_4$	0,62
O	0,13	$MgSO_4$	0,38
O	52,82	K_2SO_4	97,20
O	Spuren	KCl	0,35
	45,24		100,00
	0,17		
	100,07		
für Cl	0,04		
	100,03		

E. *Gereinigtes Kaliummagnesiasulfat Nr. 8.*

O	4,52	H_2O	4,52
lösliche Stoffe	1,70	Unlösliche Stoffe	1,70
O	0,24	$CaSO_4$	0,58
O	12,12	$MgSO_4$	36,28
O	28,92	K_2SO_4	53,17
O	1,87	KCl	0,23
	48,90	NaCl	3,52
	2,24		100,00
	100,51		
für Cl	0,50		
	100,01		

isty chem. **5.** 337—41. Juli. Tábor.)

Ludwig Langer, Ueber die *chemische Zusammensetzung des Menschenfettes in verschiedenen Lebensaltern.* Die Untersuchung des Fettes von Neugebornen und von Erchsenen hat Folgendes ergeben:

1. Das Fett aus dem Panniculus adiposus des neugeborenen Kindes, sowie des erchsenen Menschen enthält keine Substanzen von der Natur des Cetylalkohols. Es beht wesentlich aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, was ion Heintz festgestellt hatte; ausserdem kommen darin noch geringe Mengen der Glyride von flüchtigen Fettsäuren vor, wie auch schon von Lerch ermittelt wurde. — 2. s Fett des Neugebornen enthält mehr von den Glyceriden der Palmitin- und Stearinure, weniger von dem der Oelsäure, als das Fett des Erwachsenen. Deshalb zeigt das ndsfett einen höheren Schmelzpunkt als das Fett des Erwachsenen. — 3. Der Gehalt ider Fette an Stearin ist nicht wesentlich verschieden. — 4. An Glyceriden von flüchen Fettsäuren waren nur die der Buttersäure und Capronsäure nachzuweisen. Das Fett s Neugebornen enthält bedeutend mehr von diesen flüchtigen Fettsäuren, als das des wachsenen. (Wien. Anz. 1881. 135—36. [2.*] Juni. Wien, Ludwig's Labor.; Monatsh. Chem. **2.** 382—97.)

Ch. A. Doremus, Ueber die *Zusammensetzung der Elephantenmilch.* Die Analyse gab: 66,693 Wasser, 33,303 feste Bestandtheile, darin 22,070 Fette, 3,212 Caseïn, 7,392 icker und 0,629 Asche. (Chem. N. **44.** 56. 29. Juli. Amer. Chem. Soc.)

Fr. Farsky, *Zusammensetzung der Maikäferasche.*

K_2O	10,7414	SO_3	11,1201
Na_2O	3,3884	Cl	0,3799
CaO	13,4086	SiO_2 löslich	1,6700
MgO	11,3319	SiO_2 unlöslich	0,1314
Fe_2O_3	6,4819		100,8412
P_2O_5	42,0876	ab für Cl	0,3763
			100,4649

Der Gehalt der Maikäfer an reiner Asche betrug 4,2422 p. c. isty chem. **5.** 358—59. Juli. Tábor.)

Ellenberger, Ueber *Verdauung und künstliche Verdauungspräparate.* Eine Beschrei-

bung der normalen Verdauungsvorgänge und der Präparate, welche zur Hebung von Verdauungsstörungen verwendet werden: Pepsin, Ptyalin, Pankreatin, sowie Prüfung der letzteren. (Pharm. Centralh. **22.** 299—303. 313—16 und 327—32. 14. 21. 28. Juli.)

William M. Hamlet, Ueber die *Einwirkung verschiedener Substanzen auf das Leben der Bacterien.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 326—31; C.-Bl. 1881. 488.)

E. Reichardt, *Schädliche Wirkung des Röstwassers von Flachs und Hanf für die Fischzucht.* (Arch. Pharm. [3.] **19.** 42—49. Mitte Juli. Jena.)

Georg Fraude, Notiz über die *Erkennung der Quebrachorinde.* Man kocht 5 g der zerkleinerten Rinde mit circa 25 ccm sehr leichten Steinkohlenbenzins ungefähr 5 Minuten, filtrirt heiss und schüttelt den kaum gefärbten Auszug mit ca. 10 ccm verdünnter Schwefelsäure. Die vom Benzin getrennte Sulfatlösung wird mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und mit 10 ccm Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wird im Probircylinder abgekocht und der Rückstand mit Ueberchlorsäurelösung gekocht, oder auch, wo dieselbe nicht zur Verfügung steht, mit wenig Wasser, 3—4 Tropfen conc. Schwefelsäure aufgenommen, eine ganz minimale Quantität chlorsauren Kaliums hinzugefügt und längere Zeit gekocht. In beiden Fällen tritt die schöne fuchsinähnliche, intensive Färbung auf, die das Asspidosspermin mit oben genannten Reagentien giebt, und kann das spektroskopische Verhalten zu weiterer Bestätigung dienen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 319—20. 28. [14.] Febr. Mannheim.)

Thermochemische Untersuchungen,

von

CARL VON THAN.

(Schluss.)

In der in vorig. Nummer beschriebenen Weise wird durch gegenseitiges Anprallen und Reibung der Lufttheilchen die gesammte, früher als lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung erschienene Energie in eine Wärmemenge Q umgesetzt, welche im Sinne des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie:

$$Q = \frac{Psh}{A}$$

ist, wenn man mit A das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit bezeichnet. sh ist nichts anderes als das Volum V der unteren Hälfte des Cylinders. Wenn man die latente Schmelzwärme des Eises mit l bezeichnet und wir die Wärmemenge Q in Eiscalorien ausdrücken wollen, erhalten wir:

$$Q_1 = \frac{P\,V}{l\,A}.$$

Die Einströmung des Wasserstoffes und des Sauerstoffes bei den Versuchen von SCHULLER und WARTHA hat diesen Bedingungen vollkommen entsprochen, da die Hähne der Zuströmungsröhren so eng eingestellt waren, dass die Gase mit einer kaum wahrnehmbaren Flamme gebrannt haben, daher mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit in dem Brenner angelangt sind. Die so erzeugte Wärme kann also nach obiger Gleichung berechnet werden.

Bei meinen Versuchen condensirte sich der Wasserdampf ausserdem im Vacuum, also ohne Mitwirkung des äusseren Druckes. Bei den Versuchen von SCH. und WARTHA geschah dagegen die Condensation unter der Einwirkung eines äusseren Druckes von einer Atmosphäre. Zufolge dieser Einwirkung wird die durch die chemische Energie erzeugte Wärme neuerdings durch eine gewisse Wärmemenge vermehrt. Unter solchen Umständen wird ausser der inneren latenten Wärme des Wasserdampfes auch jene Arbeitsmenge in Wärme umgesetzt, welche durch den

äusseren Druck der einströmenden Gase während der Condensation verrichtet worden ist. Diese Wärmemenge ist von ZEUNER die äussere latente Wärme des Wasserdampfes genannt und mit Apu (ZEUNER, Grundzüge der mechan. Wärmetheorie. 2. Aufl. 271) bezeichnet worden. Wenn man die auf diese Art entstandene Wärme im vorliegenden Falle in Eiscalorien mit Q_1, das Gewicht des gebildeten Wassers mit w bezeichnet, so haben wir:

$$Q = \frac{w}{l}\,Apu.$$

Da also bei den Versuchen von SCH. und WARTHA das Einströmen der Gase einerseits und die äussere latente Wärme des Wasserdampfes andererseits die bei meinen Versuchen gemessene Verbrennungswärme vermehrt haben, kann eine Vergleichung der beiden Resultate erst dann stattfinden, wenn man die beiden zuletzt besprochenen Wärmemengen Q und Q_1 von den direct beobachteten abzieht. So erhält man folgende Beziehung:

$$\dot{E}_v = E_p - \left(\frac{PV}{lA} + \frac{w}{l}\,Apu\right).$$

Hier bedeutet E_v die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffes in Eiscalorien bei constantem Volum. E_p dasselbe bei dem constanten Drucke einer Atmosphäre, welcher nach dem Mittelwerthe der Versuche von SCH. und WARTHA 427,326 Eiscalorien beträgt. $P = 10\,333$, $V = 0{,}016\,737\,67$, $A = 424$, $w = 8{,}98$, $Apu = 31{,}071$ nach den Tafeln von ZEUNER. Endlich bedeutet l die latente Schmelzwärme des Eises in 15 grädigen Wassercalorien. Der Werth von l selbst ist nach der Formel:

$$l = \frac{cq'}{kq}\,(e - w')$$

berechnet, worin q' das spec. Gewicht des Quecksilbers, e und w' die specifischen Volumen des Eises und des Wassers bei 0° bedeuten. Nach den Versuchen von SCH. und WARTHA ist $q = 0{,}015\,442$, $c = 1{,}01515$ und $k = 1{,}004545$. Ersteres ist die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen 0 und 100°, letzteres die wahre spec. Wärme bei 15°C. nach den Berechnungen von PFAUNDLER, welche Zahlen vielleicht noch am nächsten dem wahren Werthe stehen. Substituirt man diese Werthe, so erhält man:

$E_v = 418{,}815$ Eiscalorien aus den Beobachtungen von SCH. und WARTHA,
$E_v = 419{,}275$ Eiscalorien als das Mittel nach meinen Beobachtungen.

Der Unterschied 0,460 entspricht einer Abweichung von 0,11 p. c., um welches die von mir beobachtete Zahl grösser ist. Diese schöne Uebereinstimmung der nach so verschiedenen Verfahren gewonnenen Ergebnisse beweist, dass beide Resultate richtig sind. Dies ist um so erfreulicher, da die mit dem Wassercalorimeter von verschiedenen Forschern beobachteten Werthe ziemlich stark von einander abweichen. Zugleich sieht man, dass BERTHELOT im Irrthume ist, wenn er behauptet, dass bei der Verbrennung des Knallgases kein Unterschied zu machen ist, ob die Verbrennung bei constantem Volum oder bei constantem Drucke stattfindet, da, wie er sich ausdrückt, das Product sich in beiden Fällen vollständig verflüssigt. Der Unterschied übersteigt 2 p. c. der gesammten Verbrennungswärme, welcher auch bei ersteren Annäherungen nicht vernachlässigt werden darf, wie dies BERTHELOT thut.

Rechnet man umgekehrt aus meinem Resultate die Verbrennungswärme bei constantem Drucke aus, so erhält man:

E_p = 427,789 Eiscal. oder 34163,2 mittlere Wassercalorien, aus meinen Beobachtungen berechnet,
E_p = 427,326 Eiscal. oder 34126,1 mittlere, nach SCHULLER u. WARTHA direct beobachtet.

Aus meinen Versuchen lässt sich auch unmittelbar jene Wärmemenge berechnen, welche bei der Verbrennung des Knallgases blos die reine Wirkung der chemischen Kräfte erzeugt. Mein Resultat ist nämlich nichts anderes, als eben diese Wärmemenge, vermehrt um diejenige, welche durch die Condensation des entstandenen Wasserdampfes im Vacuum zu Stande kommt. Letztere ist die innere latente Wärme des Wasserdampfes, welche in ZEUNER's Tabellen mit ϱ bezeichnet ist und bei 0° 375,43 Wärmeeinheiten beträgt. Bezogen auf 8,98 g Wasser und in Eiscalorien ausgedrückt, wird diese Wärmemenge l:

$$l = 8{,}98\,\frac{\varrho}{l}.$$

Zieht man diese Wärmemenge von dem Resultate meiner Versuche, von E_v ab, so erhält man:

$$E = E_v - 8{,}98\,\frac{\varrho}{l} = 355{,}245 \text{ Eiscal.}$$

Dies ist, in Eiscalorien ausgedrückt, das Wärmeäquivalent jener Summe von Arbeiten, welche die chemischen Kräfte dann vollziehen, wenn sich ein Gramm Wasserstoffgas bei 0° und bei einem Anfangsdrucke von einer Atmosphäre in gesättigten Wasserdampf von 0° verwandelt. Diese Zahl möchte ich der Kürze wegen die wahre chemische Energie des Knallgases nennen. Es ist in demselben auch jene Wärmemenge enthalten, welche bei der Umwandlung des Knallgases in Wasserdampf aus der Contraction hervorgeht, und nach dem Vorgange von A. NAUMANN (Grundriss der Thermochemie 97) berechnet, etwa 2,7 Eiscalorien ausmacht. Da aber diese Wärmemenge rein durch die chemischen Kräfte hervorgebracht wird, halte ich es für unnöthig, dieselbe von dem obigen Werthe abzuziehen. Stellen wir uns vor, dass bei meinen oben beschriebenen Versuchen der Wärmerevolver mit einem grossen auf 0° abgekühlten luftleeren Gefässe so in Verbindung steht, dass das letztere durch einen Hahn von dem ersteren abgeschlossen ist. Nach vollbrachter Explosion denken wir uns den Hahn geöffnet. Hierbei wird das Wasser sich vollständig in Dampf von 0° verwandeln, ohne äussere Arbeit zu verrichten. Wenn der Versuch in dieser Weise wirklich ausführbar wäre, würde genau die Wärmemenge E erzeugt. Da der gesättigte Wasserdampf bei 0° und so geringem Drucke sehr nahe als ein vollkommenes Gas angesehen werden kann (R. CLAUSIUS, Mechan. Wärmetheorie 2. Aufl. 1. 157), so ist obige Betrachtungsweise berechtigt, und das Resultat von unsicheren Berechnungen unabhängiger als die bisher gewonnenen Werthe.

Ich werde in dieser Richtung, sobald mir die entsprechenden Vorrichtungen zu Gebote stehen werden, directe controlirende Versuche anstellen. Ich halte die möglichst genaue Bestimmung der wahren chemischen Energie deshalb für sehr wichtig, da wir meiner Auffassung nach nur hierdurch eine wirkliche Kenntniss von der Grösse der chemischen Affinität erlangen können. So lange diese Werthe mit Sicherheit und Genauigkeit nicht bekannt sind, kann die Thermochemie nicht die grossen Fortschritte machen, wozu sie ihrem Wesen nach berufen ist. Bei dem

Knallgase speciell ist dieser Werth schon deshalb von grosser Bedeutung, weil derselbe einer der Fundamentalwerthe der Thermochemie ist. Aus dem früher Gesagten geht klar hervor, dass man diese Werthe am sichersten erreichen kann, wenn man die Wärmemengen genau misst, welche bei der gegenseitigen Einwirkung der Gase in geschlossenen Gefässen erzeugt werden. Nach dieser Methode ist erstens der Anfangs- und der Endzustand der Gase am sichersten bestimmt, zweitens sind nach diesem Verfahren die äusseren Einflüsse auf den chemischen Vorgang vollständig fern gehalten. Diese Gesichtspunkte leiteten mich, als ich im Auftrage der ungarischen Academie schon im Jahre 1877 die eben besprochene Methode zum Gegenstande eines eingehenden Studiums machte.

SCHULLER und WARTHA haben aus ihren Versuchen in anderer Weise die wahre chemische Energie des Knallgases berechnet und 28810,7 mittlere Wassercalorien dafür gefunden. Dies entspricht 360,765 Eiscalorien. Diese Zahl ist um 5,52 Eiscalorien grösser, als meine Zahl, was einfach daher rührt, dass SCH. und WARTHA jene Wärmemenge, welche durch das Einströmen der Gase im Vacuum erzeugt wird, bei der Berechnung von der wahren Energie nicht abgezogen haben. Diese Menge haben wir oben mit Q bezeichnet, dieselbe berechnet sich nach der angeführten Formel zu 5,057 Eiscalorien. Zieht man diese ab, so findet man 355,708 Eiscalorien, welche Zahl nur um 0,13 p. c. grösser als die von mir abgeleitete Zahl ist.

Schliesslich erwähne ich, dass die Schärfe der von mir beschriebenen Methode es gestattet hat, zu untersuchen, ob die chemische Energie des Knallgases mit dem Anfangsdrucke veränderlich ist oder nicht. Die hierauf bezüglichen Versuche sind zum grössten Theile beendigt, und ich hoffe bald über das Resultat derselben berichten zu können. (WIED. Ann. **13**. 84—105; vom Vf. mitgetheilt.)

Kleine Mittheilungen.

Butteruntersuchung, von EDWIN JOHANSON. Für polizeiliche Zwecke hatte Vf. Gelegenheit, in Dorpat eine Reihe von Butteranalysen zu machen, weil der hohe Kaufpreis und die gesteigerte Nachfrage für eine Anzahl von Zwischenhändlern genügender Grund für das lucrative Geschäft der Butterfälschung wurde. Beimengungen von Kartoffelbrei und Talg sind nicht selten beobachtete Fälschungsmittel und verrathen sich, da meist diese Zusätze in nicht bescheidener Weise zu geschehen pflegen, schon durch Aussehen und Geruch, wie durch die mikroskopische Untersuchung. Aber eine Herabsetzung des Werthes der Butter durch grosse Wasserbeimischung ist, wenn nicht gerade dieser Zusatz zu stark übertrieben wird, im Augenblicke weniger in die Augen springend und kann weniger leicht vom Consumenten beurtheilt werden.

Zur Prüfung für den angeführten Zweck musste noch festgestellt werden, ein wie hoher Wassergehalt überhaupt in der Butter zulässig ist, bei dessen Normirung dann, in Rücksicht auf den Kleinproducenten, nicht zu rigoros vorgegangen werden darf. Allgemein nimmt man als Norm 10—12 p. c. Wasser an. Es wird wenigstens diese Wassermenge gewöhnlich in den betreffenden Hand- und Lehrbüchern angegeben, aber nur ein nach allen Regeln des Meiereibetriebes dargestelltes Product kann dieser Anforderung entsprechen, primitiv dargestelltes — und das ist wohl die Hauptmasse des Handelsartikels — enthält bis 20 p. c. Wasser.

Bei wiederholten Versuchen mit durch Schütteln und Schlagen von saurem Rahm in Flaschen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur im eigenen Haushalte gewonnener Butter, bei der jedes Pressen und Drücken unterlassen wurde, ergab sich stets der Wassergehalt zu 20 p. c., oder nur wenige, d. h. nur Bruchtheile eines Procentes darüber. Diese Wassermenge dürfte man als Maximalgehalt bei uns gelten lassen, wenn man im Auge behält, dass den meisten Butterproducenten, den einfachen Landleuten, jede Kunstfertigkeit bei der Butterbereitung abgeht, dass sie nicht mit den nöthigen Apparaten zum Buttern versehen sind und endlich, dass sie meist die geringwerthigere Küchen- oder Kochbutter liefern. Ist aber diese maximale Wassermenge überschritten, so liegt ein offenbarer Betrug vor, der in umfangreicher Weise betrieben zu werden pflegt.

Die Zwischenhändler lassen die aufgekaufte Butter in der Wärme zergehen, versetzen sie mit lauwarmem Wasser und verreiben sie in einem mit Schnee umgebenen Kübel bis zum Fest-

werden des Gemisches. In der Kälte aufbewahrt, wird ein solches Präparat zu Markte getragen. Schon bei Zimmertemperatur entmischt es sich und man sieht die Butterklümpchen förmlich im Wasser herumschwimmen.

Drei Butterproben eines solchen Aufkäufers enthielten 60, 54 und 50 p. c. Wasser. Im weiteren Verlaufe untersuchte Vf. noch 20 Proben, verschiedenen Milchbuden, Aufkäufern und Verkäufern auf dem Markte entnommen. Die Resultate sind kurz folgende. Eine Probe enthielt 49,4 Wasser, eine 44, vier 40, drei 36, eine 33, eine 32, zwei 28, vier 24, eine 20, eine 12 und eine 10 p. c. Von 23 Proben enthielten also nur drei 20 und weniger Procente Wasser als zugelassen werden dürfte.

Wenn aus dieser kurzen Versuchsreihe schon eine Schlussfolgerung gestattet ist, so entspricht das bezügliche Handelsproduct nur zu etwa 13 p. c. den Anforderungen nach der angegebenen Seite hin. Summirt man den Wassergehalt sämmtlicher Butterproben, so erhält man als Durchschnittszahl die Wassermenge von 34,19 p. c., das wären also etwa 14,2 p. c. mehr als zulässig ist. Berechnet man das Pud Butter zu 14 Rubel, so ist in dieser Masse nur für etwa 12 Rubel Butter mit dem Maximalgehalte von 20 p. c. Wasser enthalten und man hat 16,6 p. c. für überschüssiges Wasser bezahlt. Es ist das eine enorm hohe Zahl, die bei dem Consum eines grossen Haushaltes im Laufe eines Jahres einen bedeutenden Ausfall der Casse repräsentirt.

Bezüglich der Methode, nach welcher die Butteruntersuchungen gemacht wurden, ist zu bemerken, dass die volumetrische Bestimmung im Vergleiche mit der gewichtsanalytischen als vollkommen dem Zwecke entsprechend und rasch ausführbar benutzt wurde. Man bringt in eine in $^{1}/_{10}$ ccm graduirte Röhre 5 g Butter, übergiesst diese mit etwa 25—30 ccm Petroleumäther oder Benzin, stellt das Rohr behufs Erwärmung an einen warmen Ort, schüttelt zur Lösung des Butterfettes um und lässt abstehen, bis die obere Flüssigkeit kaum getrübt erscheint. Dann giesst man das Lösungsmittel von der unteren wässerigen Schicht ab und wiederholt das Behandeln der letzteren nochmals mit derselben Quantität Benzin oder Petroleumäther. Nach dem zweiten Abstehen der Flüssigkeit kann man genau die Grade zwischen dem Wasser und Lösungsmittel ablesen und auf Procente berechnen.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung wurden in einer im eigenen Haushalte geschlagenen Butter 74,94 Fett, 1,20 Caseïn etc., 3,37 Salz und 20,45 Wasser; volumetrisch 20 Wasser gefunden. Eine gute Marktbutter gab 82,75 Fett, 1,32 Caseïn etc., 3,68 Salz und 12,23 Wasser; volumetrisch 12 Wasser. Zwei Butterproben von einem Aufkäufer gaben: I. 53,20 Fett, 1,44 Caseïn etc., 5,84 Salz und 39,48 Wasser; volumetrisch 40 Wasser. II. 53,83 Fett, 2,10 Caseïn etc., 3,33 Salz und 40,73 Wasser; volumetrisch 40 Wasser. Eine Marktbutter von einem Kleinproducenten gab 46 Fett, 1,2 Casein etc., 3,4 Salz und 49,42 Wasser, volumetrisch 50 p. c. Wasser. Man sieht also, dass die volumetrische Wasserbestimmung in der Butter für die Zwecke eines Marktpolizei-Chemikers, dem es stets auf rasch ausführbare Bestimmungen ankommen muss, genügend befriedigende Resultate giebt. (Pharm- Ztschr. für Russl. **20.** 399—401. 7. Juni.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 42. **Chemisches Central-Blatt.** 19. Octbr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Thermische Untersuchungen über die *Ueberchlorsäure.* Hauptsächlich durch die Untersuchungen von ROSCOE wissen wir, dass es mehrere Hydrate der Ueberchlorsäure giebt, nämlich ein Monohydrat, ClO_8H, ein krystallisirtes Hydrat, $ClO_8H, 2HO$, und ein Hydrat, $ClO_8H, 4HO$, welches bei 200° flüchtig ist und bei der Destillation sich theilweise dissociirt. Vf. hat diese Untersuchungen wieder aufgenommen und es ist ihm gelungen, auch das erste Hydrat krystallisirt zu erhalten. Man braucht nur die flüssige Säure, welche einige Procent überschüssiges Wasser enthält, in eine Kältemischung zu bringen, so krystallisirt sie und lässt sich gut von der Mutterlauge trennen. Man lässt sie abermals zerfliessen und bringt sie von neuem zur Krystallisation, wodurch man schliesslich eine Säure erhält, die erst bei +15° schmilzt. Dieses Hydrat ist sehr hygroskopisch und stösst an der Luft einen dicken Rauch aus. Bei der Auflösung des flüssigen Hydrates, ClO_8H, in seinem 100fachen Gewichte Wasser von 19° werden +20,3 cal entwickelt. Diese Zahl ist ausserordentlich hoch, sie übersteigt die Lösungswärme aller bekannten Säurehydrate und ist beispielsweise doppelt so gross, als die des Schwefelsäurehydrates SO_4H, kommt aber der Lösungswärme des Schwefelsäureanhydrids (+18,7) und der des Phosphorsäureanhydrids (+20,8) nahe. Hierdurch erklärt sich die ausserordentliche Differenz, welche zwischen den Reactionen der mit Wasser verdünnten Säure und des Monohydrates herrscht; jene ist nahezu ebenso beständig, wie die verdünnte Schwefelsäure, während diese den Jodwasserstoff entflammt und mit einer explosionsartigen Heftigkeit auf brennbare Körper einwirkt.

Das Ueberchlorsäurehydrat zersetzt sich freiwillig, wie schon ROSCOE bemerkt hat. Zuerst ist es farblos, wird dann gelb, roth, rothbraun und entwickelt zuletzt Gase, welche das Gefäss einer Gefahr der Explosion aussetzen. Dies ist um so mehr zu fürchten, als der Stöpsel im Halse sich festsetzt, durch Krystalle des zweiten Hydrates, welche sich hier bilden. Eine Säure, welche eine theilweise Zersetzung erlitten hat, ist zur Bestimmung der Hydratationswärme nicht mehr geeignet; dieselbe wird immer kleiner infolge der Bildung von Wasser während der Zersetzung. Trotz dieser Wasserbildung wird der acidimetrische Titer der Säure, bezogen auf ein äquivalentes Gewicht von Ueberchlorsäure nicht niedriger, ja er kann sogar anscheinend etwas höher werden, weil die niederen Oxysäuren des Chlors ein kleineres Aequivalent haben, als die Ueberchlorsäure. Dies ist eine Fehlerquelle, auf welche Vf. ausdrücklich aufmerksam macht. Eine analoge Zersetzung erleidet das Hydrat unter dem Einflusse der Wärme, und deshalb lässt es sich nicht destilliren, ja sie tritt schon bei der Darstellung der Säure aus Kaliumperchlorat und Schwefelsäure ein, wie sich durch die dabei auftretende Entwickelung von Chlor erkennen lässt. Das reine Hydrat scheint nur erhalten werden zu können, wenn man ... durch einen Gasstrom entführt, und auch hierbei gewinnt man nur kleine ... Dies rührt daher, weil bei der Zersetzung von Ueberchlorsäure Wärme ... Bei der Darstellung der Säure aus Perchlorat und conc. Schwefelsäure g... sobald sie einmal durch Erwärmen eingeleitet ist, nach Entfernung der ...

selbst weiter, und zwar mit einer Heftigkeit, die nicht selten zu Explosionen führt; dies beweist, dass die Reaction exothermisch ist. Zu gleicher Zeit entwickelt sich Chlor und Sauerstoff, welche die Dämpfe der Ueberchlorsäure mit fortnehmen und ihre Condensation erleichtern.

Vf. macht einige Angaben über die oxydirenden Wirkungen der Ueberchlorsäure. In verdünnter Lösung wird sie durch keinen bekannten Körper reducirt. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, hydroschweflige Säure, Jodwasserstoff, freier Wasserstoff, Zink bei Gegenwart von Säuren, Natriumamalgam bei Gegenwart von Wasser oder verdünnten Säuren oder Alkalien sind ohne Einwirkung, ebenso der elektrische Strom. Die Ueberchlorsäure und ihre Salze sind hiernach in Lösungen ebenso beständig wie die Sulfate. Ganz anders aber verhält sich das Monohydrat, weil es +20,3 cal mehr entwickelt, welche seiner Lösungswärme entsprechen. Die Hydrate $ClO_8H + 4HO$ (flüssig), selbst $ClO_8H + 2HO$ (krystallisirt), deren Lösungswärme nur +5,3, resp. +7,7 beträgt, scheinen nicht viel activer zu sein, als die verdünnte Säure. Wird das Monohydrat mit oxydirbaren Körpern zusammengebracht, so verhält es sich entweder inactiv wie die conc. Schwefelsäure zum passiven Eisen, oder es greift dieselben sogleich mit explosionsartiger Heftigkeit an. Es entflammt den Jodwasserstoff und das Jodnatrium, greift die arsenige Säure sehr energisch an etc. Mit wasserstoffhaltigen Körpern wird die Reaction durch die Bildung von Wasser begrenzt, indem die Säure dadurch in ein höheres Hydrat umgewandelt wird. Bei der arsenigen Säure tritt dies nicht ein: es entsteht ein intermediäres Oxychlorid zwischen der arsenigen Säure und der Arsensäure. Vf. hat trotzdem diese Reaction nicht zu calorimetrischen Messungen anwenden können, selbst nicht, indem er die arsenige Säure in Natron löste, um einen bestimmten Endzustand zu erhalten. Dies gelingt indess nicht wegen der unbestimmten Constitution der gebildeten Arsensäure, welche analoge Differenzen zeigt wie die Phosphorsäure. Es zeigt sich nämlich, dass die Sättigung der Arsensäure durch Natron viel weniger Wärme entwickelt, als die der normalen Arsensäure.

Vf. führt einige Zahlen an, welche zeigen, auf wie vielerlei Weise die Ueberchlorsäure sich zugleich zersetzen kann. 1,175 g derselben mit einem grossen Ueberschusse von arseniger Säure zusammengebracht, verhalten sich folgendermaassen:

0,246 g gaben ihren ganzen Sauerstoff (O_8) an die arsenige Säure ab,
0,139 g zersetzten sich in $HCl + O_8$,
0,145 g „ in $Cl + O_7 + HO$,
0,645 g blieben unverändert.

Nur wenige Milligramm waren in chlorige Säure übergegangen.

Vf. hat die Verbindungswärme der Ueberchlorsäure mit verschiedenen Basen bei 18° gemessen.

ClO_8H (1 Aeq. = 6 l)	+ NaO (1 Aeq. = 6 l) entw.	+14,25
„	+ 2ᵉ NaO	+ 0,07
ClO_8H (1 Aeq. = 6 l)	+ BaO (1 Aeq. = 6 l)	+14,47
„	+ 2ᵉ BaO	+ 0,08
ClO_8H (1 Aeq. = 6 l)	+ NH_3 (1 Aeq. = 4 l)	+12,90
„	+ 2ᵉ NH_3	+ 0,00.

Mit Kali entwickelten sich dieselben Wärmemengen wie mit Natron, aber die Lösungen wurden doppelt so verdünnt genommen, um die Abscheidung von Kaliumperchlorat zu verhüten. Die Lösungswärmen der Perchlorate sind nach des Vf's. früheren Versuchen:

ClO_8K absorbirt	—12,1
ClO_8Na „	— 3,5
ClO_8Ba „	— 0,9.

Endlich hat Vf. neuerlich noch bestimmt:

ClO_8NH_4 (1 Thl. + 40 Thle. Wasser) bei 20° . . . . . — 6,36°.

Was die Bildungswärme der Ueberchlorsäure betrifft, so entwickelt sich nach den Versuchen, welche Vf. in Gemeinschaft mit VIEILLE gemacht hat:

$Cl + O_8 + K = ClO_8K$ fest . . . . +112,5 cal.

Aus dieser Zahl und den vorhergehenden folgt:

$Cl + O_8 + H = ClO_8H$ flüssig . . . . + 19,1
$Cl + O_8 + H +$ Wasser $= ClO_8H$ verdünnt . . + 39,35
$Cl + O_8 + K = ClO_8K$ gelöst . . . . +100,4
$Cl + O_8 + Na = ClO_8Na$ fest . . . . +100,2
$Cl + O_8 + Na +$ Wasser $= ClO_8Na$ gelöst . . . + 96,7
$Cl + O_8 + H_4 + N = ClO_8H,NH_3$ fest . . . . + 79,7.

Aus diesen Zahlen folgt:

ClO_8H rein flüssig $= HCl$ Gas $+ O_8$ entw. . . . + 2,9
ClO_8H „ $= Cl + O_7 + HO$ Gas . . . + 9,9
ClO_8H „ $= Cl + O_7 + HO$ flüssig . . . + 14,9
ClO_8H verdünnt $= HCl$ verdünnt $+ O_8$ . . . . — 0,0
ClO_8H „ $= Cl$ Gas $+ O_7 + HO$ flüssig . — 4,9.

Zahlen, welche Rechenschaft über die Differenz zwischen der Stabilität der concentrirten und der verdünnten Säure, sowie auch über die leichte Zersetzung der concentrirten Säure geben. Man hat ferner:

ClO_8K fest $= KCl$ fest $+ O_8$ . . . . — 7,5
ClO_8Na fest $= NaCl$ fest $+ O_8$ . . . . — 3,0
ClO_8Ba fest $= BaCl$ fest $+ O_8$ . . . . — 1,1.

Die Umwandlung eines festen Perchlorates in ein Chlorid bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt also Wärme, d. h. sie kann nicht explosiv von statten gehen, während für die Chlorate nach des Vf's. Versuchen das Gegentheil stattfindet. Die Umwandlung von Kaliumchlorat in Perchlorat durch Wärme ist demnach exothermisch, wie man es voraussehen konnte:

$4ClO_6K = 3ClO_8K + KCl$ würde bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln +63 cal.

Die thermischen Relationen zeigen ferner, dass die Zersetzung des Ammoniumperchlorates explosiv sein muss, denn:

$ClO_8H.NH_3$ fest $= Cl + O_4 + N + 4HO$ flüssig . . . . +58,3
„ „ „ Gas . . . . +38,3.

Für das geschmolzene Salz kam hier noch die Schmelzungswärme hinzu. Das Experiment bestätigt dies; denn das Ammoniumperchlorat schmilzt beim Erwärmen zuerst, wird dann glühend, nimmt die sphäroïdale Form an und die hierdurch entstandenen glühenden Perlen zersetzten sich mit einer ausserordentlichen Lebhaftigkeit in freies Chlor, Sauerstoff und Wasser unter Erzeugung einer gelblichen Flamme, das Salz indessen nicht, wenigstens nicht, wenn man mit geringen Mengen arbeitet.

Es wurde oben bemerkt, dass die Lösungswärme des Ueberchlorsäurehydrates ClO_8H sehr gross sei (+20,3) und beträchtlich grösser als bei allen übrigen Hydraten. Auch die Bildungswärme der beiden anderen Hydrate ist verhältnissmässig beträchtlich. Das zweite Hydrat giebt:

ClO_8H flüssig $+ H_2O_2$ flüssig $= ClO_8H,H_2O_2$ fest . . . . +12,6
ClO_8H flüssig $+ H_2O_2$ flüssig $= ClO_8H,H_2O_2$ flüssig . . . . + 8,6.

Die Bildung des dritten Hydrates:

$ClO_8H,H_2O_2 + H_2O_2 = ClO_8H,2H_2O_2$ flüssig, entw. . . . + 7,4,

ein Werth, der vergleichbar ist mit der Bildung des zweiten Schwefelsäurehydrates. (C. r. **93.** 240—46. [1.*] Aug.)

4. Organische Chemie.

A. W. Hofmann, *Zur Geschichte der Pyridinbasen.* Dass sich das Pyridin, wie die Pyridinbasen im Allgemeinen, direct mit den Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden verbinden, weiss man aus den umfassenden Untersuchungen von Anderson (Ann. **94.** 358) über diese Reihe von Basen. Doch hat dieser über die den genannten Jodiden entsprechenden Hydroxyde nur wenig mitgetheilt. Beim eingehenden Studium der Wärme auf letztere hat Vf. gefunden, dass die Spaltung derselben nicht mit derselben Glätte und Einfachheit verläuft, wie die entsprechende Umbildung der Hydroxyde des Methylpiperyl- und Methylconylammoniums. Vf. liess zuerst Silberoxyd auf eine wässerige Lösung von

Methylpyridyljodid einwirken, wodurch das entsprechende Hydroxyd entstand. Später aber bewirkte er die Entjodung durch Kaliumhydroxyd. Beim Erwärmen des erhaltenen Hydroxydes bräunt sich die Masse und es entwickelt sich ein farbloser Dampf, der sich durch einen Kühler zu farblosen, auf Wasser schwimmenden Oeltropfen verdichten lässt. Dieses Oel hat einen nicht unangenehmen, aber im höchsten Grade stechenden Geruch, der entfernt an den der Senföle und Isonitrile erinnert. Durch Verarbeitung grösserer Mengen Pyridin ist es gelungen, den Körper zu isoliren, doch erhielt Vf. bei einer gut geleiteten Operation höchstens 8 p. c. des angewandten Pyridins. Das stechend riechende Oel ist eine höchst veränderliche Substanz und giebt sowohl mit Brom und Jod, als auch mit Schwefelkohlenstoff und mit den Mercaptanen Verbindungen, welche für eine nähere Untersuchung nicht geeignet sind. Seine salzsaure Lösung liefert mit Platinchlorid einen amorphen Niederschlag. Die Analyse des Oeles führte zu der Formel C_6H_9N. Aethylpyridylammoniumjodid und Amylpyridylammoniumhydroxyd werden durch Erwärmen mit Kaliumhydroxyd in ganz analoger Weise zersetzt. Das aus letzterem erhaltene Oel hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}N$. Hiernach dürfte die der Aethylverbindung zukommende Formel $C_7H_{11}N$ sein. Man hat dann folgende Reihe von Hydroalkylpyridinverbindungen:

Hydromethylpyridin, $C_5H_5NCH_3H$,
Hydroäthylpyridin, $C_5H_5NC_2H_5H$,
Hydroamylpyridin, $C_5H_5NC_5H_{11}H$.

Bei der Bildung derselben wird 1 Mol. des betreffenden Jodids durch 1 Mol. Kaliumhydroxyd in der Weise zersetzt, dass sich die stechend riechende Verbindung und Jodkalium bilden, während Sauerstoff abgeschieden wird. Dieser bildet eine entsprechende Menge ulminartiger Substanzen, die sich stets in dem Reactionsproducte vorfinden.

Durch Natriumamalgam wird das Methylpyridylammoniumjodid in der Weise zersetzt, dass sich unter Blaufärbung der Lösung farblose Oeltröpfchen ausscheiden, welche sich zu einer farblosen Schicht vereinigen und in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarren. Die Krystalle konnten durch Waschen mit kaltem Alkohol, Lösen in Aether und Wiederfällen durch Alkohol zwar gereinigt werden, waren aber so leicht veränderlich, dass eine Untersuchung nicht thuulich erschien. Die frisch bereiteten Krystalle lösen sich leicht in Salzsäure auf; bei dieser Auflösung erleiden sie aber eine tiefgehende Veränderung.

Alkalien fällen aus der Lösung eine gelatinöse Masse, von der ursprünglichen ganz und gar verschieden. Mit Platinchlorid liefert die salzsaure Lösung einen amorphen, gelben Niederschlag. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Krystalle zu einer Lösung von Silbernitrat. Aus dieser Lösung scheiden sie schon in der Kälte, schneller bei gelindem Erwärmen eine reichliche Menge metallischen Silbers aus. Entfernt man den Ueberschuss des Silbers mit Salzsäure, so liefert die Lösung mit Platinchlorid einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher an seiner äusseren Erscheinung und durch die Analyse als das Platinsalz des Methylpyridylammoniums erkannt wurde. Die Lösungen des Aethyl- und Amylpyridylammoniumjodides verhalten sich gegen Natriumamalgam gerade so, wie die der Methylverbindung; indessen sind die gebildeten Verbindungen bisher nur im flüssigen Zustande beobachtet worden. Beide zeigen gegen Silbernitrat dasselbe charakteristische Verhalten. Aus beiden wird unter Ausscheidung von metallischem Silber die ursprüngliche Materie zurückgebildet. Die Zurückbildung wurde in beiden Fällen durch die Darstellung und Analyse der betreffenden Platinsalze festgestellt. Beide Salze sind gut krystallisirt.

Eine Substanz, welche sich besser zur Untersuchung eignete, wurde durch Behandlung der Benzylverbindung des Pyridins mit Natriumamalgam erhalten. Es wurde aber hier nicht das Jodid, sondern wegen der leichteren Beschaffbarkeit des Benzylchlorides das Chlorid des Benzylpyridylammoniums der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen. Die hier erhaltenen Krystalle zeigten bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}N_2$. Hiernach wird bei der Bildung dieses Körpers einfach Chlor entzogen und es legen sich alsdann 2 Moleküle der entchlorten Verbindung aneinander:

$$2C_5H_5NC_7H_7Cl + 2Na = 2NaCl + \begin{array}{l}C_5H_5NC_7H_7\\ \quad|\\ C_5H_5NC_7H_7.\end{array}$$

Auch diese Benzylverbindung geht wie die entsprechenden Glieder der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe bei der Behandlung mit Silbernitrat leicht wieder in ein Salz der ursprünglichen Base zurück. Schliesslich erwähnt Vf., dass die Alkyljodide der *Homologen des Pyridins* sowohl gegen Natriumhydroxyd als auch gegen Natriumamalgam sich gerade so verhalten, wie die Alkyljodide des Pyridins. Die Versuche sind sowohl mit

Picolin, als auch mit *Lutidin* angestellt worden. In allen Fällen, welche untersucht wurden, zeigten sich vollkommen ähnliche Erscheinungen, da aber die Natur des Picolins sowohl als des Lutidins, mit welchen gearbeitet wurde, nicht mit Sicherheit festgestellt war, so hat Vf. unterlassen, für jetzt weitere Einzelheiten darüber mitzutheilen. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1497—1506: 11. Juli. [27. Juni.])

H. Fürth, Ueber die *Berberonsäure und deren Zersetzungsproducte*. Der Vf. hat die Berberonsäure und hauptsächlich deren Salze einem eingehenden Studium unterworfen. Es gelang ihm, drei Reihen von Salzen darzustellen, durch welche die Auffassung der Berberonsäure als Pyridintricarbonsäure bestätigt erscheint. Einen ferneren Beweis für diese Auffassung lieferten die Zersetzungsproducte: Beim Erhitzen der Berberonsäure, $C_8H_5NO_6$, auf 215° entsteht *Nicotinsäure*, $C_6H_5NO_2$. Erhitzt man Berberonsäure über ihren Schmelzpunkt oder das zweifach saure Kalisalz derselben auf 275°, so wird *Isonicotinsäure (γ-Pyridincarbonsäure)* gebildet. Eine *Pyridindicarbonsäure*, $C_7H_5NO_4$, entsteht, wenn Berberonsäure mit Eisessig auf 140° erhitzt wird. (Wien. Anz. 1881. 151 bis 152. [17.*] Juni. Wien, Barth's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2**. 416—31.)

F. Soxhlet, Ueber die *angebliche Verzuckerung der Stärke* durch Wasser unter Hochdruck. — Aus des Vf.'s Versuchen geht unzweideutig hervor, dass durch Behandlung von Stärke unter Hochdruck, mit Wasser allein, kein Zucker gebildet wird. Die von J. Munk und M. Stumpf beobachtete Verzuckerung durch überhitztes Wasser ist auf die Wirkung freier Säure zurückzuführen, welche letztere immer, häufig in sehr beträchtlicher Menge (bis zu 0,42% als Schwefelsäurehydrat oder 0,77% als Milchsäurehydrat berechnet), in der Kartoffel- und Weizenstärke des Handels enthalten ist. Unter bewandten Umständen erscheint es als keine Aufgabe von Wichtigkeit, die Natur des Zuckers besonders festzustellen, welcher vermeintlicher Weise durch die Wirkung des Wassers aus Stärke gebildet wird; nichts spricht dagegen, und alles dafür, dass er Traubenzucker ist. Man wird dem verschiedenen Gehalt an Säure (bei Kartoffel- oder Weizenstärke) und Alkali (bei Reis- und Maisstärke) auch bei Versuchen über die Verzuckerung von Diastase Rechnung tragen müssen, nachdem Kjeldahl (Ztschr. f. d. ges. Brauwesen) gezeigt hat, dass „erstaunlich kleine Mengen einer Säure ihre Wirkung in dieser Hinsicht äussern." Das zuletzt Hervorgehobene liefert auch den Schlüssel zu den räthselhaften und sich vielfach widersprechenden Versuchen von M. Baswitz (Ztschr. f. Spiritusindustrie 1878, 199; 1879, 321), welche „die Wirkung der Kohlensäure auf Diastase" betreffen. Reis- und Maisstärke liefern, mit Diastase behandelt, ohne Anwendung von Kohlensäure, deshalb nur Spuren von Zucker, weil sie stark alkalisch reagiren; denn geringe Mengen freies Alkali heben, wie schon lange bekannt, die Wirkung der Diastase, sowie auch die aller anderen chemischen Fermente auf; im Kohlensäurestrome findet Verzuckerung statt, weil nach bewirkter Bildung von Dicarbonat die überschüssige Kohlensäure der Flüssigkeit schwach saure Reaction verleiht. (Ztschr. f. d. ges. Brauwesen; Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **18**. 651—56. Aug.)

P. Schützenberger, Ueber die *Bildung einer Carboglykonsäure*. — Wenn man eine Lösung von Invertzucker mit Blausäure einige Stunden lang auf 100° im geschlossenen Gefäss erhitzt, so bräunt sich die Flüssigkeit infolge der Bildung von Paracyanproducten, lässt sich aber durch Knochenkohle leicht entfärben, nachdem hierauf alle überschüssige Blausäure durch Erhitzen ausgetrieben worden ist, zeigt es sich, dass die Lösung kein Rotationsvermögen mehr besitzt und auch ohne Einwirkung auf die Kupferlösung ist. Sie ist gegen Reagentien neutral und besitzt einen salzigen Geschmack. Sie enthält das Ammoniaksalz einer Carboglykonsäure, welches nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 + CNH + 2H_2O = C_7H_{13}O_8 . NH_4$$

entstanden ist. Diese Säure $C_7H_{14}O_8$ derivirt von dem Cyanhydrin der Glykose, welche sich als Durchgangsproduct bildet und nachher hydratisirt. Die Glykose verhält sich ebenso wie der Rohrzucker. Mit letzterem ist die Reaction etwas langsamer. Die Carboglykonsäure ist farblos und amorph, schmeckt scharf sauer, ist sehr leicht löslich in Wasser; ebenso ihre Alkalisalze. Das Ammoniaksalz giebt mit ammoniakalischem Bleiacetat einen weissen Niederschlag. Ueberlässt man mit Blausäure versetzte Invertzuckerlösung eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, bis sie anfängt, sich zu bräunen, verjagt dann die Blausäure durch Kochen, so besitzt die Flüssigkeit die Eigenschaft, die Kupferlösung bei gewöhnlicher Temperatur zu reduciren. (Bull. Par. **36**. 144. 20. Aug.)

C. Böttinger, Ueber den *Zucker der Eichenrindengerbsäure*. Der neben Eichenroth durch Spaltung der Eichenrindengerbsäure entstehende Zucker hat sich als Traubenzucker erwiesen. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1598—99. 25. [3.] Juli. München.)

Th. Thomsen, Ueber die *Rotationsconstanten des Rohrzuckers*. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1651—53. 25. [8.] Juli. Kopenhagen.)

Th. Thomsen, *Das optische Drehungsvermögen organischer Verbindungen*. Bemer-

kungen zu LANDOLT's Notiz: „Ueber die TH. THOMSEN'schen Gesetze der multiplen Drehungen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1654—58. 25. [8.] Juli. Kopenhagen.)

Th. Thomsen, *Das optische Drehungsvermögen des Rohrzuckers in alkalischen Lösungen.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1467—70. 25. [8.] Juli. Kopenhagen.)

H. Landolt, *Erwiderung auf die vorstehende Notiz von Th. Thomsen.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1658. 25. [21.] Juli.)

A. Levallois, Ueber die zuckerartige Substanz in dem Samen von *Soja hispida.* Zusatz von **80.** 500. — Die Substanz, welche Vf. noch nicht in krystallisirtem Zustande erhalten konnte, ist schwach süsslich, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether gefällt und bildet, im Vacuum getrocknet, eine schwammige, sehr zerfliessliche Masse; sie reducirt die Kupferlösung nicht, aber wandelt sich, wenn sie mit sehr verdünnten Mineralsäuren erwärmt wird, sehr rasch in Glykose um; die Einwirkung von Essigsäure geht viel langsamer von statten. Die Substanz ist rechtsdrehend, ihr Vermögen beträgt ungefähr 115°, wird aber durch die Inversion, ohne das Zeichen zu ändern, bedeutend geringer, indem es auf 35° herabsinkt. Mit Bierhefe geht sie sehr rasch in Gährung über, indem sie durch das Inversionsferment der Hefe zuvor in Glykose verwandelt wird. Mit Salpetersäure giebt sie Schleimsäure und Oxalsäure. Die Substanz scheint daher eine bestimmte Zuckerart zu sein. Sie steht dem Rohrzucker durch einige Eigenschaften nahe, unterscheidet sich aber von ihm durch die Bildung von Schleimsäure, wodurch sie sich wieder der Melitose nähert. (C. r. **93.** 281. [1.*] Aug.)

A. Béchamp, Ueber die *Viskose oder die gummiartige Substanz der Schleimgährung.* (C. r. **93.** 78—82. [11.] Juli.)

E. Drechsel, Ueber *krystallisirtes Guanin.* — Bekanntlich wird das Guanin in den Lehrbüchern als ein amorphes Pulver beschrieben, welches im Gegensatze zu Hypoxanthin und Xanthin in Ammoniak unlöslich sei. Wie dem Vf. indessen genauere Versuche ergeben haben, ist das Guanin in Ammoniak ebenfalls, wenn auch nur schwer löslich, und kann aus dieser Lösung sogar krystallisirt erhalten werden. Man verfährt am besten so, dass man eine verdünnte salzsaure Lösung von Guanin mit wenig überschüssigem Ammoniak fällt, den Niederschlag abfiltrirt und gut auswäscht. Alsdann erwärmt man in einem Kolben eine grössere Menge starker Ammoniakflüssigkeit auf ca. 30° bis 35°, so dass noch keine Gasentwicklung eintritt, und fügt nun den feuchten Guaninniederschlag in kleinen Antheilen hinzu, indem man jedesmal gut umschüttelt. Das Guanin löst sich hierbei allmälig in Ammoniak auf, und wenn nichts mehr gelöst wird, filtrirt man ab und lässt das Ammoniak allmälig an der Luft verdunsten. In dem Maasse, als letzteres geschieht, scheidet sich das Guanin in mehr oder weniger deutlichen Krystallen aus, deren Form indessen nicht bestimmt werden konnte; dieselben scheinen aber rhombische Nadeln und Tafeln zu sein. Dass diese Krystalle wirklich Guanin sind, ergiebt sich daraus, dass die Lösung derselben in Salzsäure alle die neuerdings von CAPRANICA angegebenen, für Guanin charakteristischen Reactionen mit Pikrinsäure etc. zeigt. (Journ. prakt. Chem. **24.** 44—45. Mitte Juni, Leipzig.)

E. Grimaux, Ueber einige *Reactionen des Morphins und seiner Verwandten.* — BAEYER hat gezeigt, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe und die Phenole bei Gegenwart von Schwefelsäure auf Aldehyde einwirken und sich damit unter Elimination von Wasser verbinden. So giebt der Formylaldehyd, oder besser die Substanzen, welche denselben auf Zusatz von Schwefelsäure liefern, mit Benzol: Diphenylmethan:

$$CH_2O + 2C_6H_6 = CH_2{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + H_2O.$$

Bei dieser Reaction nehmen die Flüssigkeiten verschiedene Färbungen an, welche durch die überschüssige Schwefelsäure bewirkt werden.

Da das Morphin sich wie ein Phenol verhält und der aromatischen Reihe anzugehören scheint, so hat Vf. die Einwirkung von Formylaldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure versucht. BAEYER hatte Methylenacetat $CH_2(OC_2H_3O)_2$ oder Methylal $CH_2(OCH_3)_2$ als Aldehyd liefernde Substanzen angewandt. Vf. hat sich zu demselben Zweck des Methylenacetochlorhydrins $CH_2{<}^{Cl}_{OC_2H_3O}$ bedient. Setzt man zu pulverisirtem Morphin, oder besser zu Morphin, welches in Eisessig gelöst ist, einige Tropfen Methylenacetochlorhydrin und dann überschüssige Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit sofort rosa, bald aber wird sie dunkler, und in einigen Minuten gleicht ihre Farbe der einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat. Durch Zusatz von Wasser wird die Farbe wieder lebhaft rosa und endlich zerstört. Lässt man dieses Gemenge 24 Stunden stehen, verdünnt es dann mit Wasser und füllt es mit Ammoniak, so erhält man eine neue gelbe, amorphe, in Alkohol sehr lösliche, in Wasser wenig lösliche und in Benzol unlösliche

Base, welche die Eigenschaft besitzt, sich mit Schwefelsäure sofort violettroth zu färben. Diese Base, deren Studium noch nicht beendigt ist, scheint die Zusammensetzung:

$$C_{35}H_{38}N_2O_6 = CH_2(C_{17}H_{18}NO_3)_2 \text{ zu haben.}$$

Alle Aether des Morphins verhalten sich gegen das Methylenacetochlorhydrin und Schwefelsäure ebenso, sie geben Lösungen von fast genau derselben Färbung; so geschieht es mit dem Codeïn, mit dem Codäthylin, dem Aethylenmorphin oder Dicodäthin und einer amorphen Base, welche Vf. durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Natriummorphin erhalten hat. Das Acetoxycodeïn, von dem Vf. vor kurzem die Darstellung beschrieben hat, giebt schon mit Schwefelsäure dieselbe Färbung, weil es die Elemente des Morphins und des Formylaldehyds enthält. Wird das Morphin und seine Aether mit Schwefelsäure und überschüssigem Benzoylwasserstoff behandelt, so entstehen ebenfalls neue Derivate; die Lösungen färben sich gelblich roth und besitzen fast ganz die Farbe einer Lösung von Kaliumdichromat.

Diese Reactionen gestatten, abgesehen davon, dass sie geeignet sind, eine grosse Zahl neuer Basen zu liefern, das Morphin und seine Aether zu charakterisiren, aber nur die Aether, welche gesättigte Radicale enthalten. Denn das Thebaïn, welches ein Vinylmorphin zu sein scheint, färbt sich mit Schwefelsäure unmittelbar roth und giebt durchaus nicht die Farbenreaction des Morphins und seiner Aether. Man könnte hiernach glauben, dass das Thebaïn kein Derivat des Morphins ist, aber das Codallylin, dargestellt durch Einwirkung von Allylbromid auf Natriummorphin, verhält sich mit Schwefeläure wie das Thebaïn und giebt auch nicht die violette Färbung mit dem nascirenden Formylaldehyd. Diese Analogie zwischen dem Thebaïn und dem Codallylin gestattet allerdings die Annahme, dass das erstere ein Vinylderivat des Morphins ist. Doch steht dies keineswegs fest; nur synthetische Untersuchungen können hier Aufschluss geben. (C. r. **93.** 217—19. [25.*] Juli.)

Lextrait, Ueber eine *Verbindung des Strychnins mit dem Jodoform.* Eine solche erhält man, wenn man 5 g krystallisirtes Jodoform und 12 g Strychnin in etwa 500 ccm 85 procentigem Alkohol bei einer Temperatur, die dem Siedepunkte nahe liegt, auflöst. Aus dieser Lösung scheiden sich nach 24 Stunden Krystalle ab, welche man mit wenig Alkohol wäscht, rasch zwischen Fliesspapier auspresst und bei Abschluss von Luft und Licht trocknet. Die Zusammensetzung hat die Formel $(C_{42}H_{22}N_2O_4)_3C_2HJ_3$. Sie zersetzt sich im Lichte unter Abscheidung von Jodoform. In Wasser ist sie weder in der Kälte, noch in der Wärme löslich; Alkohol von 98 p. c. löst 3,40 g per Liter bei 15°; in Aether und Chloroform ist die Verbindung gleichfalls löslich; beim Erwärmen auf 90° beginnt sie sich zu zersetzen und verkohlt bei 130°; durch siedendes Wasser wird sie zerstört, indem Jodoform entweicht und Strychnin zurückbleibt; die alkoholische Lösung erleidet eine partielle Dissociation, so dass es nicht möglich ist, die Verbindung durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol zu reinigen, ohne dabei einen grösseren Theil zu zerstören.

Mit *Chinin* scheint das Jodoform eine ähnliche Verbindung einzugehen. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 31—33. Juli.)

O. Hesse, Ueber *Cinchamidin.* Dieses neue Alkaloïd wurde aus der wässerigen Mutterlauge, welche bei der Reinigung des Homocinchonidinsulfates bleibt, abgeschieden. Es bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose Blättchen und platte Nadeln; aus starkem Alkohol dagegen scheidet es sich in kurzen dicken Prismen ab. Es ist sehr schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, nicht in Wasser; es dreht links: $[\alpha]_D = -98{,}4°$ und hat die Formel $C_{20}H_{26}N_2O$, krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 230°. Das von Forst und Böhringer (S. 555) dargestellte Hydrocinchonidin zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Cinchamidin. Vf. wird beide mit einander vergleichen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1683—85. 25. [13.] Juli.)

Ernst Schmidt, Ueber die *Alkaloïde der Belladonnawurzel und des Stechapfelsamens (Atropin, Daturin, Hyoscyamin.)* (Lieb. Ann. **208.** 196—222. 23. Juni; C.-Bl. 1880. 246.)

R. Nasini, Ueber das *specifische Drehungsvermögen des Parasantonids.* Das Parasantonid, $(C_{15}H_{18}O_3)$, ist ein Isomeres des Santonins, welches durch Einwirkung von Eisessig auf die Santonsäure erhalten wird. Das spec. Drehungsvermögen seiner Chloroformlösung beträgt ungefähr die Hälfte von dem des Quarzes (gef. zwischen +88,39 u. 89,65). Für die Lithiumlinie wurde der Mittelwerth 62,59 erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1512 bis 1515. 11. Juli. [27. Juni.] Rom. Istituto Chimico.)

E. W. Prevost, Ueber die *Einwirkung von Huminsäure auf atmosphärischen Stickstoff.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 370—74; C.-Bl. 1881. 409.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Edmund Egger, *Analyse der Adelheidquelle zu Heilbronn.* Der Vf. giebt zuerst in einer Einleitung eine kurze Geschichte des Bades Heilbronn und knüpft daran einige Bemerkungen über die geognostischen Verhältnisse und physikalischen Eigenschaften der Quelle. Hiernach beschreibt er den Gang der qualitativen und quantitativen Analyse eingehend und stellt seine Resultate mit denen früherer Analytiker zusammen. (Vgl. die Tabelle auf der folgenden Seite).

7. Analytische Chemie.

O. Lehmann, Ueber *Krystallanalysen.* Mit diesem Namen bezeichnet der Vf. eine neue Art qualitativer chemischer Analysen, welche sich der mikroskopischeu Beobachtung bedient, um aus der Krystallbildung die Natur der Substanz zu erkennen. Er beschreibt die Contraction eines für derartige Beobachtungen geeigneten Instrumentes. (Wied. Ann. **13.** 506—22. Mitte Juni.)

D. Klein, Ueber eine *Lösung von 3,28 spec. Gewicht, geeignet zur Verwendung in der Mineralanalyse.* Bei seinen Versuchen über die Analyse der Borowolframate (S. 68 und 444) wurde Vf. auf einige Salze aufmerkam, deren Lösungen sehr hohe spec. Gew. besitzen, so dass sie sich zur Trennung der Mineralien bei der Analyse eignen dürften. Es sind hauptsächlich folgende Salze, die hier erwähnt werden:

$$9\,WoO_3,B_2O_3,2\,CoO + 18\,Aq,$$
$$9\,WoO_3,B_2O_3,2\,NiO + 18\,Aq,$$
$$9\,WoO_3,B_2O_3,2\,CdO + 18\,Aq.$$

Die Lösung des Cobaltsalzes hat die Dichte 2,32, die des Nickelsalzes 3,29 und die des Cadmiumsalzes 3,281. Alle drei Salze sind in weniger als $^1/_{10}$ ihres eigenen Gewichtes Wasser löslich. Nächst dem Thalliumäthylat, welches das spec. Gewicht 3,56 hat, sind diese Lösungen die schwersten bis jetzt bekannten Flüssigkeiten. Unter den eigentlichen Lösungen sind sie jedenfalls die wichtigsten. Für die Mineralanalyse ist die Lösung des Cobaltsalzes nicht brauchbar, da sie eine so dunkle Farbe hat, dass sie selbst in dünner Schicht das Licht kaum hindurchlässt. Die Lösung des Nickelsalzes ist grün gefärbt, was in manchen Fällen ebenfalls störend wirken kann. Die Lösung des Cadmiumsalzes dagegen scheint die geeignetste zu sein; sie ist ziemlich leicht beweglich, durchsichtig und nur schwach gelb gefärbt, ähnlich wie Olivenöl. Im Vacuum zur Trockne gedampft hinterlässt sie prächtige orthorhombische Krystalle. Dampft man sie dagegen im Wasserbade ein, bis ein Stück Peridot auf ihr schwimmt und stellt sie dann an einen kühlen Ort, so scheidet sich das Cadmiumborowolframat in Form krystallinischer Massen ab, welche aus orthorhombischen Krystallen bestehen. Lässt man die Krystalle auf einen Trichter abtropfen und erhitzt sie in einem Probirgläschen im Wasserbade, so schmelzen sie bei 75° in ihrem Krystallwasser. Sie bilden dann eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 3,6, auf welcher Spinell schwimmt. Diese Lösung ist daher geeignet, bei einer Temperatur unterhalb 80° hygroskopische Krystalle zu trennen. Sie kann auch zur Unterscheidung geschliffener Steine dienen; der Diamant z. B. kann bei oberflächlicher Beobachtung mit dem farblosen Saphir oder Corund verwechselt werden, ist aber durch jene Lösung von 3,6 spec. Gewicht sehr leicht davon zu unterscheiden, indem er darauf schwimmt, während der Corund untersinkt. Endlich ist hervorzuheben, dass die Lösung des Cadmiumborowolframats auch die Haut nicht ätzt, wie das Kaliumquecksilberjodid, und auch weniger giftig ist als letzteres.

In folgender Weise ist das Salz leicht darzustellen. Man löst wolframsaures Natron in Wasser, setzt $1^1/_2$ Theile krystallisirte Borsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Die Borsäure löst sich, ohne dass sich Wolframsäurehydrat abscheidet. Beim Abkühlen krystallisiren verschiedene Polyborate des Natriums, unter denen der Borax vorherrscht, aus und es bleibt eine schwach violet gefärbte Mutterlauge zurück. Diese trennt man durch Absaugen von den Krystallen und wäscht letztere mit wenig Wasser. Durch successive Concentration und Krystallisation erhält man eine so dichte Mutterlauge, dass ein Stück Glas auf ihr schwimmt. Dies is die Lösung des Tetranatriumboroduodeciwolframates. Zu ihr setzt man, nachdem sie erhitzt worden, eine warme und gesättigte Lösung von Chlorbarium (1 Thl. Chlorbarium auf 3 Thle. des ursprünglich angewandten wolframsauren Natrons), worauf ein reichlicher, pulverförmiger Niederschlag entsteht, welchen man an der Filterpumpe absaugt. Man wäscht ihn mit reinem Wasser aus, suspendirt ihn hierauf in siedendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser (1 Thl. Salzsäure von 1,18 spec. Gew. und 10 Thle. Wasser). Der Niederschlag löst sich; man verdampft die Lösung zur

Namen der Analytiker	Vogel	Dingler	Fuchs	Barruel	Bauer	Buchner jun. 1842		Pettenkofer	Egger
Jahr der Analyse	1825	1826	1833	1835	1841	Juni	August	1849	1880
Bromnatrium	—	—	0,0389	0,0316	0,0531	0,0193	0,0150	0,0479	0,0589
Jodnatrium	0,0975	0,0775	0,1187	0,0964	0,0260	0,0285	0,0256	0,0285	0,0301
Chlornatrium	5,9243	5,1654	4,8041	3,9004	4,9393	5,0906	3,6781	4,9566	4,9704
Chlorkalium	—	—	—	—	0,0318	0,0027	Spuren	0,0025	—
Schwefelsaures Kalium	—	—	—	—	0,0010	—	—	—	—
Essigsaures Kalium	—	—	—	—	Spuren	—	—	—	—
Schwefelsaures Natrium	—	—	—	0,0500	—	—	—	0,0066	0,0193
Borsaures Natrium	—	—	—	—	—	—	—	—	Spuren
Kohlensaures Kalium	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0049
„ Natrium	0,5858	0,6906	0,5541	0,5020	0,9104	0,8483	0,7393	0,8187	0,9214
„ Ammonium	—	—	—	—	0,0156	0,0106	Spuren	—	—
„ Lithium	—	—	—	—	—	—	—	—	Spuren
„ Barium	—	—	—	—	0,0004	—	—	—	—
„ Strontium	—	—	—	—	0,0066	—	—	—	0,0060
„ Calcium	0,0775	Spuren	0,0656	0,0518	0,0814	0,0566	0,0618	0,0760	0,0453
„ Magnesium	0,0260	Spuren	0,0297	0,0241	0,0516	0,0137	0,0333	0,0187	0,0239
„ Eisenoxydul	0,0129	Spuren	Spuren	0,0058	0,0020	0,0104	0,0147	0,0093	0,0004
„ Manganoxydul	—	—	—	—	0,0001	—	—	—	—
Thonerde	—	—	Spuren	—	0,0027	0,0033	0,0022	0,0081	0,0010
Kieselerde	0,0260	Spuren	0,0158	0,0125	0,0333	0,0137	0,0241	0,0191	0,0125
Phosphorsaures Calcium	—	—	—	—	—	—	—	Spuren	Spuren
Organische Substanzen	0,0327	Spuren	Spuren	Spuren	—	0,0070	0,0025	0,0214	0,0060
Summe der fixen Bestandtheile	6,7827	5,9335	5,6269	4,6756	6,1533	6,1047	4,5966	6,0134	6,1001
Kohlensäure in Cubikcentimetern	—	—	Spuren	4,97	—	—	—	27,45	15,60
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	2,87	—
Kohlenwasserstoff	—	—	39,79	22,81	—	—	—	16,66	25,07
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	13,62	11,91
Summe der gasförmigen Bestandtheile	—	—	39,79	27,78	—	—	—	60,60	52,58

(Analyse der Adelheidsquelle zu Heilbronn 1881; vom Vf. mitgetheilt.)

Trockne, indem man einen Ueberschuss von Salzsäure hinzusetzt, wodurch sich Wolframsäurehydrat abscheidet. Die trockne Masse wird mit siedendem Wasser aufgenommen, die Wolframsäure durch Filtriren abgeschieden und die Lösung heiss concentrirt. Beim Abkühlen setzen sich daraus prächtige Krystalle von

$$9\,WoO_3, B_2O_3, 2\,BaO + 20\,Aq$$

ab; man reinigt sie durch successive Krystallisation, was sehr leicht gelingt, da das Salz aus seiner warmen gesättigten Lösung sehr gut auskrystallisirt. Endlich erhält man durch Wechselzersetzung mit Cadmiumsulfat das entsprechende Cadmiumsalz. (C. r. **93**. 318 bis 321. [8.*] Aug.)

K. Brookmann, Ueber *veränderliche Titerwerthe*. (Rep. anal. Chem. **1**. 212—13. 15. Juli. Oker a. Harz.)

M. Gröger, *Bestimmung des Schwefels in Eisenkies*. Der Eisenkies wird durch Erhitzen mit metallischem Eisen in Eisenmonosulfid verwandelt. Dieses wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt, welcher in eine Jodlösung geleitet wird, wobei ein Theil des Jodes unter Schwefelabscheidung in Jodwasserstoff übergeht: $H_2S + J_2 = S + 2\,HJ$. Das überschüssige freie Jod wird zurücktitrirt, woraus sich die Menge des gebildeten Schwefelwasserstoffes, somit die Menge des im Kiese enthaltenen *nutzbaren* Schwefels ergiebt. Das zur Ausführung der Analyse nöthige, pulverförmige schwefelfreie Eisen verschafft man sich durch Reduction von reinem Eisenoxyd mittels Wasserstoff. Das Wasserstoffgas muss jedoch vorher über mit alkalischer Bleizuckerlösung getränkten Bimsstein geleitet werden, um dasselbe vom beigemengten Schwefelwasserstoffe zu befreien. Ausserdem muss die Reduction bei Hellrothgluth vorgenommen werden, da das Eisen sonst pyrophorisch wird. Zur Absorption des Schwefelwasserstoffes benutzt man eine Jodlösung, welche beiläufig $^1/_3$ normal ist und die man sich bereitet, indem man etwa 63,5 Jod und etwa 90 g Jodkalium in 1 l Wasser löst. Den Titer dieser Flüssigkeit bestimmt man mit Hülfe einer $^1/_{10}$ Normallösung von Thiosulfat ($Na_2S_2O_3$) mit möglichster Schärfe. (Ber. Oesterr. Chem. Ges. 1881. 6; Polyt. J. **241**. 53.)

K. Zulkowsky, *Bestimmung des Schwefels in Kiesen und gebrauchter Laming'scher Masse*. Der Vf. empfiehlt die Verbrennung der Substanz in Sauerstoff und benutzt zur Absorption der Dämpfe eine Lösung von Aetzkali und unterbromigsaurem Kalium, zu deren Herstellung man 180 g mit Alkohol gereinigtes, d. h. Schwefelsäure freies Aetzkali in Wasser löst und 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen lässt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird auf 1 l verdünnt und es sind 30 ccm derselben zur Bestimmung von 0,5 Schwefel ausreichend. (Ber. Oesterr. Ges. 1881. 2; Polyt. J. **241**. 52 und 53.)

O. Clar und **J. Gaier,** *Zur Analyse von Schwefelsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure*. Für das Abwägen der rauchenden Schwefelsäure benutzen die Vff. dünnwandige Glaskugeln von 20 mm Durchmesser mit zwei gegenüberstehenden lang ausgezogenen feinen capillaren Spitzen. Die Kugel wird durch Saugen zur Hälfte mit der zu untersuchenden Säure gefüllt, worauf man die Enden der Glasröhren zuschmilzt. Nach dem Wägen bringt man sie, mit der einen Spitze nach unten in ein Becherglas mit Wasser und bricht ihnen die Spitze ab, worauf ein ganz allmäliges Ausfliessen der Säure aus der Kugel erfolgt, ohne dass merkliche Verluste durch Entweichen von Dämpfen oder Herumspritzen des Wassers stattfänden. Die Kugel wird dann ausgewaschen, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum gebracht und mit Normalalkalilauge titrirt. Zur Abwägung des Anhydrids dienen kleine, 58 mm hohe, 17 mm weite Glasfläschchen mit hohem eingeschliffenen, oben kugelförmig erweiterten, hohlen Stöpsel, der an seiner obersten Spitze eine kleine, durch ein Glaspfröpfchen zu verschliessende Oeffnung hat. Das Innere dieses Stöpsels wird mit Glaswolle ausgefüllt und letztere etwas befeuchtet. Man wägt das Fläschchen nebst Stöpsel, bringt rasch das Anhydrid hinein und wägt nach dem Verschliessen abermals. Dann lässt man das Fläschchen verkehrt in einen schräg gehaltenen Kolben von ungefähr 2 l Inhalt, welcher ca. 500 ccm Wasser von 50—60° Temperatur enthält, hinabgleiten, so dass es mit der Stöpselöffnung nach unten in eine schräge Lage kommt. Ein Herausfallen des Stöpsels erfolgt hierbei kaum, doch kann man sich dagegen noch durch Umwinden eines Platindrahtes sichern. Für den weiteren Verlauf der nachfolgenden Reaction ist eine geneigte Lage des Fläschchens innerhalb des Wassers am günstigsten. Die Reaction beginnt fast momentan nach dem Einbringen und verläuft nach zwei Phasen: zunächst entweicht aus der kleinen Oeffnung des Stöpsels infolge der Ausdehnung durch die höhere Temperatur des Wassers eine entsprechende Menge Luft mit Dämpfen von Anhydrid, worauf umgekehrt das Wasser allmälig durch jene Oeffnung einzudringen beginnt. Hierbei bildet es mit den zuerst erreichten Partien des Anhydrids eine concentrirte, resp. rauchende Schwefelsäure, welche das übrige noch vorhandene Anhydrid ohne besonders heftige Reaction zu lösen vermag. Die zur Analyse erforderliche

eit kann dadurch nicht unerheblich verkürzt werden, dass man, sowie aus *A* keine Luft ehr entweicht, den Kolben kühlt. Schütteln, überhaupt jede heftige Bewegung des olbens ist zu vermeiden. Nach dem Erkalten und der vollständigen Absorption der ber der Flüssigkeit im Kolben stehenden Dämpfe verdünnt man den Kolbeninhalt auf l und titrirt je 100 ccm mit Fünftelnormalnatronlauge. (Chem. Ind. **4.** 251—53. Aug. . Juli.] Waldmeisterhütte bei Stollberg.)

A. Wagner, *Erkennung und Bestimmung der Nitrate im Brunnenwasser.* Prüfung uf Nitrate 1. mittels Eisenvitriol; 2. mittels Indigo; 3. nach Ueberführung derselben in itrate mittels Jodreaction; 4. mittels Brucin; 5. mittels Diphenylamin. Nachdem Vf. iese Methoden einer vergleichenden Prüfung unterworfen hat, kommt er zu folgenden esultaten:

1. Die Reaction mittels Eisenvitriols verlangt vorhergehendes Eindampfen, wobei , mg Salpeter deutlich, $^1/_{20}$ dagegen nicht mehr nachweisbar ist. — 2. Die Reaction ittels Indigos lässt sich ohne Eindampfen des Brunnenwassers ausführen, wenn im Liter sselben $3^1/_2$ mg Salpeter enthalten sind. $^1/_{60}$ bis $^1/_{70}$ mg Salpeter ist noch nachweisbar. - 3. Die Reactionen, beruhend auf Bildung von Nitriten und deren Nachweisung durch odausscheidung, sind für Prüfung des Brunnenwassers, welches ohnehin fast nie frei von itriten ist, nicht empfehlenswerth. Das Wasser muss hierzu mehr als 5 mg Salpeter n Liter enthalten. $^1/_{40}$ mg Salpeter ist nach diesen Methoden nicht mehr sicher auffind-ar; Täuschungen sind leicht möglich. — 4. Die Reaction mittels Brucins ist ohne Ein-ampfen des Brunnenwassers anwendbar, wenn im Liter 2 mg Salpeter enthalten sind. iese Reaction ist weitaus die empfehlenswertheste; $^1/_{300}$ mg Salpeter ist noch nachweis-ar. — 5. Die Reaction mittels Diphenylamins ist gleich empfindlich wie die Brucin-action. —

In Bezug auf die quantitative Bestimmung der Nitrate bespricht Vf. die Methoden on Schlösing-Reichardt, von Schulze-Tiemann und von Marx-Trommsdorff und innert an eine von ihm früher (1878) gegebene Bestimmungsart, welche folgender Weise usgeführt wird.

Ein bis 2 l des zu untersuchenden Wassers werden mit chemisch reiner Soda alka-sch gemacht, mit starkem Ueberschusse von völlig reinem übermangansauren Kali ver-tzt und bis auf etwa 30 ccm eingedampft. Nun wird vom ausgeschiedenen Niederschlage bfiltrirt, wobei das Filtrat noch sehr stark violet erscheinen muss. Die erhaltene Lö-ung wird nach völligem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction rsetzt und gegen 12 Stunden lang in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche stehen elassen, nach welcher Zeit die Farbe noch tief roth erscheinen muss. Der zu grosse eberschuss von übermangans. Kalium wird hierauf durch einige Tropfen schwefliger äure in der Weise entfernt, dass die Lösung nur noch rosenroth erscheint. Nun wird urch Zusatz von Aetzbaryt alkalische Reaction hergestellt, grosser Ueberschuss von reiner oda zugefügt und nach dem Absetzen des Niederschlages abfiltrirt. Dieses Filtrat wird urch Abdampfen bis auf etwa 25 ccm concentrirt, von sich noch bildendem Niederschlage bfiltrirt, in einem kleinen Porcellanschälchen abgedampft, der Rückstand bei ca. 150° nhaltend getrocknet und dann im Exsiccator erkalten gelassen. Der Rückstand lässt ch nun bei Anwendung eines sehr glatten Porcellanschälchens als zusammenhängende ruste durch geeignetes Drücken mittels eines Glasmessers aus der Schale heben. Sollte och ein kleiner Rest an der Schale haften, so wird er in einigen Tropfen Wasser gelöst, oda dazu gesetzt, abgedampft und wieder herausgenommen. Die erhaltene Masse be-teht aus kohlensaurem Natron mit etwas Aetznatron, salpetersaurem Natron und Chlor-atrium; sie ist aber nun völlig frei von organischen Stoffen. In diesem Rückstande be-immt der Vf. den Salpetersäuregehalt mittels Chromoxyd nach der von ihm (**71.** 326) usführlich angegebenen Methode.

Wenn es sich um eine rasch ausführbare, wenn auch weniger genaue Bestimmungs-rt der Salpetersäure handelt, so empfiehlt Vf. folgendes Verfahren, welches ohne An-endung einer Wage, ohne eine titrirte Lösung und ohne Erwärmung in kurzer Zeit zum iele führt. Da 1 ccm einer Lösung von 1 Thl. Salpeter in 500 000 Thln. Wasser mit rucin und Schwefelsäure eine sofort bemerkbare, wenn auch gleich wieder verschwin-ende Röthung giebt, während eine Verdünnung von 1 Salpeter mit 600 000 Wasser keine eaction mehr erkennen lässt, so enthält also ein Wasser, welches gerade noch momen-ane Röthung des Brucins zu verursachen anfängt, zwischen 2 und 1,66 mg Salpeter oder quivalente Mengen Salpetersäure, in einem Liter gelöst. Giebt man in eine verschliess-are Flasche ein bekanntes Volum destillirten Wassers und setzt aus einer Bürette Brun-enwasser, in dem die Nitrate bestimmt werden sollen und welches mit Brucin deutliche eaction geliefert hat, unter Umschütteln zu, so muss ein Punkt eintreten, in welchem in zur Probe herausgenommener Cubikcentimeter dieser Mischung eben anfängt, mit rucin und Schwefelsäure eine Röthung erkennen zu lassen. In diesem Falle muss 1 l

besagten Gemisches aus bekannten Mengen destillirten Wassers und des zu prüfenden Brunnenwassers zwischen 2 und 1,66 mg Salpeter, resp. äquivalente Mengen Salpetersäure, enthalten. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 329—49. Ende Juni.)

Ernst von Raumer, *Zur Phosphorsäurebestimmung in Körneraschen.* Vf. fand bei der Analyse der Asche von Maiskörnern, dass beim Einäschern leicht ein Theil der Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure übergeht, welche sich der directen Bestimmung insofern leicht entziehen kann, als sie erst nach längerem Stehen der Lösung vollständig ausgefällt wird. Um diese Bildung zu verhüten, reicht es aus, beim Einäschern nach der Strecker'schen Methode das Barytwasser nicht erst der verkohlten, sondern bereits der unverkohlten Substanz in der entsprechenden Menge zuzusetzen. Die Aschenbildung geht dadurch sehr leicht von statten und die Bildung von Pyrophosphat tritt nicht ein. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 375—76. Poppelsdorf.)

Emil Fischer, *Scheidung und Bestimmung des Arsens.* (Lieb. Ann. **208.** 182—95. 23. Juni; C.-Bl. 1880. 825.)

Alex. Classen und **M. A. v. Reis,** *Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen.* Vff. haben die Elektrolyse zur Ausführung vieler Bestimmungen und Trennungen benutzt: Bestimmungen von Cobalt, Eisen, Nickel, Zink, Mangan, Wismuth, Blei, Kupfer, Cadmium, Zinn, Antimon, Arsen; Trennung des Eisens von Mangan und des Eisens von der Thonerde. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1622—33. 25. [5.] Juli. Aachen.)

West, Ueber die *Bestimmung des Kali im schwefelsauren Kali.* Der Vf. hat die bekannte Methode: Ueberführung des Sulfats durch Chlorbarium in Chloride, Umwandlung des überschüssigen Chlorbariums durch Eindampfen und Glühen mit Oxalsäure in kohlensauren Baryt etc. geprüft und findet, dass sie mit einem constanten Fehler behaftet ist, indem sie bei reinem Kaliumsulfat stets ein um etwa 1,1 p. c. zu niedriges Resultat giebt. Er beschreibt eine Modification dieser Methode, welche zwar etwas umständlicher ist, auch immer noch einen Fehler an sich trägt, der aber durchaus constant ist und deshalb die Anwendung dieser Methode nicht beeinträchtigt. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 357—62. Ende Juni.)

L. L. de Koninck, *Neue Reaction auf Kali.* Das Reagens besteht in einer Mischung von etwas Cobalt, Chlor und Essigsäure mit einer etwa zehnprocentigen Lösung von salpetrigsaurem Natron. Es erzeugt in einer Lösung, welche 1 Thl. Chlorkalium auf 100 Thle. Wasser enthält, sofort einen gelben Niederschlag. Derselbe entsteht noch bei einer Verdünnung von 1 : 1000. Ammoniak giebt eine ähnliche, aber weit weniger empfindliche Reaction. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 390—91. Ende Juni.)

Kleine Mittheilungen.

Eine neue, sich rasch von selbst erzeugende grünlichblaue Patina auf Kupfer, Messing, Tombak, Bronce und anderen Kupferlegirungen, von C. Puscher. Eine solche entsteht, wenn die blank gebeizten Gegenstände mittels Pinsels mit einer Lösung von 1 Thl. Salmiak und 3 Thln. kohlensauren Ammoniaks (Hirschhornsalz) in 24 Thln. kaltem Wasser angestrichen werden. Stärkere Ansätze von Patina bilden sich, wenn statt des Wassers dicker Tragantschleim zum Auflösen erwähnter Ammoniaksalze genommen wird. Schon nach einer Viertelstunde beginnt das Ansetzen der Patina, die nach 6—8 Stunden vollendet, eine schöne bläulichgrüne Farbe angenommen hat. Eine Wiederholung dieses Anstriches macht die Patina noch stärker und schöner in der Farbe, wozu auch noch ein dünner Anstrich von mit Terpentinöl verdünntem Copallack beiträgt. Die Lösung der Ammoniaksalze darf weder durch Wärme unterstützt, noch mit warmem Wasser gemacht werden, da dadurch bekanntlich das kohlensaure Ammoniak entweichen würde.

Eine Patina auf Zinkblech, broncirtem Eisen, Thon, Gyps und Holzgegenständen bildet sich, wenn der obigen Lösung von Ammoniaksalzen schwarzes, durch Zink verdünntes Kupfer hinzugemischt wird. Je nach der Menge des letzteren entsteht eine stärkere oder dünnere Patina. Auf Eisen ist die Farbe der Patina durch das gleichzeitig gebildete Eisenoxydhydrat gelblichgrün. Eine blaugrüne Farbe erzielt man, wenn eine concentrirte Zinkchloridlösung mit so viel Aetzammoniak vermischt wird, bis der entstandene weisse Niederschlag sich wieder gelöst hat. Dieser Lösung fügt man dann noch die nöthigen Mengen von reducirtem Kupfer hinzu. Die Zinkchloridlösung bereitet Vf. durch Vermischen von 1 Thl. Zinkoxyd (Zinkweiss) mit $1^1/_2$ Thln. Wasser und Hinzuschütten von $2^1/_4$ Thln. käuflicher Salzsäure.

Löst man in einem Liter kalten Wasser 30—40 g blauen Kupfervitriol auf, stellt darauf einige Streifen blank geputztes Zinkblech hinein, so scheidet letzteres binnen 24 Stunden das *Kupfer* als feines schwarzes Pulver aus der Lösung aus. Dieses stellt, auf einem Filter gesam-

melt, gut ausgewaschen und getrocknet, das zur Patina verwendete reducirte Kupfer dar. (Kunst und Gewerbe 1881. 90; Ind.-Bl. **18.** 204. 2. Juli.)

Darstellung eines für photographische Zwecke geeigneten Asphaltpräparates, von R. KAYSER. Durch die vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchungen (KORN, 1879) über die natürlichen Asphalte etc. ist festgestellt worden, dass der Hauptträger der lichtempfindlichen Eigenschaften dieser Körper der in Aether unlösliche Bestandtheil derselben ist. Um diesen Bestandtheil möglichst rein und frei von anderweitigen Verunreinigungen des Asphalts zu erhalten, ist folgender Weg als zweckentsprechend zu empfehlen. Syrischer Asphalt wird zu etwa erbsengrossen Stücken zerkleinert und in einem dunklen Raume getrocknet, hierdurch wird die stets vorhandene Feuchtigkeit, die oft in Form von kleinen Tropfen in der Asphaltmasse vorhanden ist, entfernt. Nachdem bei einer Temperatur von 40—50°C. der Asphalt getrocknet ist, wird derselbe zu einem feinen Pulver zerstossen, eine Operation, die wie bei allen Harzen und harzartigen Körpern am besten bei kalter Witterung ausgeführt werden kann. Das so erhaltene Asphaltpulver wird in kleinen Portionen in eine dreifache Aethermenge gebracht und zwar unter jedesmaligem Schütteln. Das erhaltene Gemisch wird unter öfterem kräftigen Umschütteln 3 bis 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen; alsdann giesst man die ätherische Lösung von dem Ungelösten ab; letzteres wird nochmals mit einer geringen Aethermenge geschüttelt, um den Rest der in Aether löslichen Substanz zu entfernen.

Der so erhaltene, in Aether unlösliche Asphaltbestandtheil wird alsdann in der doppelten Menge des ursprünglich in Arbeit genommenen Asphaltes mit Chloroform übergossen und unter kräftigem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nachdem die Lösung vor sich gegangen ist, lässt man einen Tag ohne zu schütteln stehen und giesst hierauf die Chloroformlösung klar ab. Das Chloroform aus dieser Lösung wird durch Destillation im Wasserbade wieder gewonnen und der erhaltene Rückstand ist der am meisten lichtempfindliche Bestandtheil des Asphaltes. Geringe Chloroformmengen werden von dem Destillationsrückstande sehr fest gehalten und sind nur schwierig zu entfernen, was jedoch auch nicht erforderlich ist, da dieselben bei der Verwendung des Asphaltpräparates keinerlei schädliche Wirkung hervorbringen. Das Präparat wird schliesslich in der beim gewöhnlichen Asphaltverfahren üblichen Weise in rectificirtem Terpentinöl gelöst (1 : 15), und mit einem Gemische von letzterem und Baumöl entwickelt. (Mitth. des Bayer. Gewerbe-Mus.; Ind.-Bl. **18.** 205. 2. Juli.)

Ueber das **Lävulan,** eine neue, in der Melasse der Rübenzuckerfabriken vorkommende Gummiart, von EDM. O. v. LIPPMANN. In einem Reservoir, welches, mit Abfalllauge vom STEFFEN'schen Verfahren der Melassen-Entzuckerung gefüllt, längere Zeit bei heftiger Kälte im Freien gestanden war, fand sich beim Entleeren der sonst klaren Lauge am Boden und in den Ecken des Gefässes ein eigenthümlicher gelatinöser Niederschlag vor, der bedeutende Consistenz besass und nur schwierig von den Wandungen losgelöst werden konnte. Derselbe erwies sich in Wasser, Zuckerwasser, Kalkwasser und Alkohol in der Kälte vollständig unlöslich und wurde daher zunächst durch andauerndes Waschen und Auskneten mit kaltem Alkohol und Wasser so lange gereinigt, bis das Waschwasser ungefärbt ablief. Der so erhaltene Körper erscheint als eine hell weingelbe, sehr wasserreiche, aber trotzdem ziemlich consistente Masse, besitzt keinerlei sichtbare Structur und zeigt in Aussehen und Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem von SCHEIBLER (1874) entdeckten *Dextran,* welches bekanntlich ebenfalls in Melassen vorkommt und mit dem Gährungsgummi der schleimigen und der Milchsäuregährung identisch ist.

Wie zu erwarten, ging die Gallerte beim Kochen mit Kalkmilch vollständig in Lösung; die so gewonnene Flüssigkeit wurde im Wasserbade eingedampft* und gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet, um den vorhandenen Aetzkalk zu fällen; sodann brachte man sie in einen hohen Glascylinder, in dem das Absetzen rasch und ziemlich leicht vor sich ging. Die klare Lösung wurde abgezogen, weiter eingedampft, nach dem Abkühlen mit Salzsäure im Ueberschusse versetzt und schliesslich unter stetigem Umrühren mit einer grossen Menge absoluten Alkoholes gefällt. Der in Lösung gegangene Körper scheidet sich hierbei rasch aus und wird als eine gummöse, elastische, vollständig structurlose Masse erhalten; die einmalige Ausführung der genannten Operationen erwies sich selbstverständlich als ungenügend, vielmehr wurden dieselben noch mehrere Male wiederholt und zwar so lange, bis das Gummi ganz farblos erhalten wurde.

Dasselbe ist nunmehr in kaltem Wasser löslich und kann durch oftmaliges fractionirtes Fällen dieser Lösung mit starkem und absolutem Alkohol recht rein gewonnen werden: diese Behandlung ist so lange fortzusetzen, bis die anhängende Salzsäure vollständig und die Aschenbestandtheile so weit als möglich entfernt sind; man erhält dann das Gummi in Gestalt einer weissen, amorphen, noch stark wasserhaltigen Masse. Zuletzt knetet man diese unter absolutem

---

*Die hier benutzten Vorschriften sind von SCHEIBLER für die Reinigung des Dextrans angegeben worden.

Alkohol aus und bringt die möglichst dünnen Scheibchen in einen mit absolutem Alkohol gefüllten Kolben, den man gut verschliesst: nach Verlauf einiger Tage hat der Alkohol dem Gummi alles Wasser entzogen, so dass derselbe hart, spröde und nach dem Trocknen über concentrirter Schwefelsäure pulverisirbar ist; das Pulver muss, wie beim Dextran, noch längere Zeit in der Wärme getrocknet werden, um es vom aufgezogenen Alkohol vollständig zu befreien.

Der auf diese Weise dargestellte Gummi ist, wie aus dem folgenden erhellen wird, ein Anhydrid der Lävulose, und um diesem Umstande, sowie einer grossen Analogie mit dem Dextran Rechnung zu tragen, bezeichnet Vf. denselben mit dem Namen Lävulan.

Das reine Lävulan ist ein amorpher schneeweisser Körper, dem, wie aus beistehenden Analysen zu ersehen, die Formel $C_6H_{10}O_5$ zukommt:

	Gefunden		Berechnet
C . .	44,37	44,39	44,44
H . .	6,33	6,35	6,17
O . .	49,30	49,26	49,39

Sehr beachtenswerth sind seine Lösungsverhältnisse in Bezug auf Wasser; das rohe ungereinigte Lävulan war in kaltem Wasser ganz unlöslich, während es bei andauerndem Kochen sehr langsam in Lösung ging und dann beim Erkalten auch aufgelöst blieb. Das aus der neutralisirten Kalklösung mit Alkohol gefällte wasserhaltige Lävulan erwies sich sowohl in kaltem als auch in heissem Wasser sehr löslich und giebt eine farblose klebrige Flüssigkeit, die neutral reagirt und keinerlei Geschmack besitzt. Das wasserfreie Lävulan endlich, wie es nach der Behandlung mit absolutem Alkohol erhalten wird, löst sich nur in heissem Wasser und gesteht beim Abkühlen der Lösung zu einer farblosen consistenten Gallerte: die Bindekraft derselben ist so gross, dass man ein Becherglas, welches eine Lösung von einem Theil Lävulan in 200 Thln. siedendem Wasser enthält, nach dem Erkalten vollständig umkehren kann, ohne dass etwas ausfliesst *. Erhält man aber die siedende Lösung längere Zeit im Kochen, so verliert sich diese Eigenschaft immer mehr, und nach etwa einstünd. Sieden bleibt das Lävulan auch in der Kälte gelöst. Bei sehr langer Berührungsdauer geht übrigens das wasserfreie Lävulan auch mit kaltem Wasser in Lösung, doch geschieht dies äusserst langsam, und ist der Vorgang selbst nach Wochen noch nicht ganz vollendet. Das im Uebrigen so analoge Dextran zeigt im wasserfreien Zustande dieses ganze Verhalten nicht.

Das Lävulan dreht die Polarisationsebene des Lichtes sehr stark nach links. Sein specifisches Drehungsvermögen ist, der Zahl nach, dreimal stärker als das des Rohrzuckers und beträgt $[\alpha]_D = -221°$; es wurde in wässriger Lösung bei 20°C. nach der Formel $[\alpha]_D = \frac{100\,\alpha}{l.\,p.\,d.}$ ermittelt und für Lösungen von 5—30 p. c. Gehalt constant befunden. Die Temperatur ist ohne Einfluss; die bei dieser Gelegenheit bestimmten spec. Gew. der Lösungen fallen mit denen gleichprocentiger Zuckerlösungen fast vollständig zusammen.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre auf 120° liefert das Lävulan quantitativ Lävulose, welche mit der aus Invertzucker gewonnenen vollkommen identisch befunden wurde. Es sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass man durch Lösen gleicher Gewichtstheile Lävulose und Glykose in Wasser eine Flüssigkeit erhält, deren Verhalten in Bezug auf Drehung, Reductionsvermögen, spec. Gewicht etc. ganz und gar das einer durch Invertiren von Rohrzucker dargestellten Invertzuckerlösung ist: diese Beobachtung entzieht den Abgaben Maumené's über den Invertzucker, welche ohnedies bisher Niemand hat bestätigen können, den letzten Boden, da hiernach von dem Vorkommen einer dritten inactiven Zuckerart (der Inactose), in zwei Modificationen, von denen die eine reducirt, die andere nicht, wohl nicht mehr die Rede sein kann.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Lävulan nur Schleimsäure; Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, bildet aber in Lösungen von mittlerer Concentration einen schleimigen blauen Niederschlag, der sich nur langsam zu Boden setzt. Bleizucker fällt Lävulanlösungen nicht, Bleiessig nur dann, wenn sie sehr concentrirt sind. Das Lävulan schmilzt erst bei 250°C. und zersetzt sich dabei unter heftigem Aufschäumen und Verbreitung eines Caramelgeruches.

In Folgendem sind die charakteristischen Eigenschaften des Lävulans und Dextrans kurz gegenübergestellt:

---

* Es erinnert dieses Verhalten an das der Gelose, welche Payen als Bestandtheil der Pflanzengallerte Agar-Agar gefunden hat, und die sogar mit ihrem 500fachen Gewichte Wasser eine *Gelatine* zu bilden vermag. Nach Reichardt ist der Hauptbestandtheil von Agar-Agar dasselbe *Pararabin*, das er auch im Rüben-Zellgewebe nachgewiesen hat.

	Dextran	Lävulan
Löslichkeit des rohen Körpers in kaltem Wasser	—	—
„ „ „ in heissem Wasser	etwas	etwas
„ „ „ in Alkohol	—	—
„ „ „ in Kalkmilch	leicht	leicht
Löslichkeit des gefällten, wasserhaltigen Körpers in kaltem Wasser	leicht	leicht
Löslichkeit des gefällten, wasserhaltigen Körpers in heissem Wasser	leicht	leicht
Löslichkeit des gefällten, wasserhaltigen Körpers in Alkohol	—	—
„ „ wasserfreien Körpers in kaltem Wasser	leicht	gelatinirt
Löslichkeit des gefällten, wasserfreien Körpers in heissem Wasser	leicht	leicht
Specifisches Drehungsvermögen	+223°	—221°
Verdünnte Säure erzeugt	Glykose	Lävulose

Oxydation mit Salpetersäure giebt Oxalsäure und Schleimsäure.

CHEIBLER'S Neue Ztschr. für Rübenz.-Ind. **6.** 329—31. Juni.)

Verfahren zur Ausnutzung phosphorhaltiger Schlacken, von SIDNEY GILCHRIST HOMAS. (D. P.) — Die Erfindung bezieht sich auf die Entfernung der Phosphorsäure und anerer Substanzen aus phosphorhaltigen Eisenschlacken, speciell aus denjenigen, die man beim ehandeln von phosphorhaltigem Eisen in mit Kalk ausgefütterten Bessemer Birnen oder offenen lerdöfen erhält, und die 9 bis 20 p. c. Phosphorsäure enthalten.

Zu diesem Zwecke werden die Schlacken auf irgend eine Weise zu Pulver zermahlen. Um ieses Zermahlen zu erleichtern, ist es am besten, die Schlacken, so lange sie noch heiss sind, is Wasser zu werfen. Sollte in der Schlacke noch viel Eisen in Schrot- oder Kugelform voranden sein, so wird dasselbe leicht durch Magnete oder durch Sortiren entfernt. Diese so geulverten Schlacken werden in grossen Bottichen in gewöhnlicher Salzsäure aufgelöst und die naufgelöste Kieselsäure (SiO_2) in einer Filterpresse oder einem Centrifugalfilter-Apparate abfiltrirt. liese Lösung, welche Vf. die „Lösung A" nennt, behandelt man dann auf eine der nachfolenden Weisen:

1. Wenn in der Lösung nicht viel Mangan enthalten ist, oder wenn es auf die Wiedergeinnung des Mangans der Schlacken nicht ankommt, so versetzt man die Lösung mit gebranntem Kalk (am besten Magnesiakalk) in Pulverform oder in sonst kleinen Stücken, und zwar in solhem Maasse, bis die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd zuweilen mit phosphorsaurem lagnesiumoxyd vermengt, niedergeschlagen ist. Hierauf filtrirt man diese Lösung, welche Vf. ie „Lösung B" nennt.

Der so erhaltene Niederschlag wird dann getrocknet und mit schwefelsaurem Natron (Glauersalz) in einem solchen Verhältnisse sehr innig gemischt, dass etwa 3 Aequivalente (und eher iehr) Natron auf ein Aequivalent Phosphorsäure kommen. Zu dieser Mischung setzt man geulverte Kohle, Coakes oder Holzkohle, um das schwefelsaure Natron zu reduciren, und zwar uf der Sohle eines Flammenofens oder Calcinirofens (oder in einem mit überschüssigem Winde rbeitenden Cupolofen), wo man dieselbe mehrere Stunden hindurch einer hohen Temperatur bei reiem Zutritte von Luft aussetzt. Gewöhnlich wendet man eine hohle Kratze (Rührer) an, durch relche man dann Luft oder ein Gemisch von Luft und Dampf einbläst, um die Masse, gleich achdem dieselbe geschmolzen, umzurühren. Dieses Umrühren setzt man so lange fort, bis die hemische Reaction vollendet und nur Eisenoxyd und phosphorsaures Natron zurückgeblieben ist. Im die Schmelzung zu befördern, fügt man zuweilen zu der Masse noch etwas Kochsalz (NaCl) inzu, so dass sich noch ein Natriumsulfat dabei bilden kann.

Die sich entwickelnde schweflige Säure oder schweflige Säure und Chlor oder schweflige äure, Chlor und Salzsäure können auf irgend eine der bereits bekannten Methoden gesammelt nd nützlich verwendet werden. Die im Ofen zurückgebliebene Masse wird alsdann herausgeogen und mit Wasser so lange ausgelaugt, bis das phosphorsaure Natron ganz gelöst und ausezogen ist, so dass Eisenoxyd, das sich dann bereits zum Verkaufe eignet, allein zurückbleibt. ie dabei erhaltene Lösung von phosphorsaurem Natron kann entweder abgedampft oder auch urch einen Zusatz von Kalk phosphorsaurer Kalk aus derselben niedergeschlagen werden, wähend etwa noch in der Lösung enthaltenes schwefelsaures Natron aus derselben herauskrystallisirt rerden kann.

Anstatt des Schmelzens mit schwefelsaurem Natron, wie Vf. gewöhnlich verfährt, kann man as phosphors. Eisenoxyd, wie es aus der Lösung B erhalten wird, auch mit kohlensau[illegible] ron schmelzen, oder mit einer Lösung von kaustischem Natron (Natronhydrat) koc[illegible] hosphorsaure Natron zu erhalten.

2. Enthält die Schlacke jedoch viel Mangan und ist es wünschenswerth, dasselbe wieder zu gewinnen, so verfährt man mit der früher erwähnten Lösung A wie folgt: Zu der sauren Flüssigkeit fügt man ein Peroxyd von Mangan (Pyrolusit, Braunstein) oder eine sauerstoffreiche Chlorverbindung hinzu, um alles in der Lösung enthaltene Eisen zu oxydiren oder genug Eisen, um mit der vorhandenen Phosphorsäure ein phosphorsaures Peroxyd zu bilden. Man kocht dann das Ganze und versetzt die kochende Flüssigkeit mit gepulverter Kreide (oder auch zweckmässiger Weise mit Dolomit), um die Flüssigkeit nahezu zu neutralisiren, und setzt das Kochen dann so lange fort, bis das phosphorsaure Eisenchlorid niedergeschlagen ist. Den erhaltenen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd behandelt man weiter in der vorhin beschriebenen Weise. Die Lösung selber wird mit einem Zusatze von gewöhnlichem gebrannten Kalk oder einem gebrannten dolomitischen Kalk gekocht. Im ersten Falle wird Manganoxyd, nur gemischt mit ein wenig Eisenoxyd, niedergeschlagen, während im zweiten Falle der Niederschlag auch Magnesia beigemischt enthält.

Diese Mischung von Magnesia mit den Oxyden des Eisens und des Mangans benutzt man unter Zusatz von etwas frischem Kalk, um eine weitere Menge von Manganoxyd aus einer neuen Lösung niederzuschlagen. Die in der Mischung enthaltene Magnesia fällt das Manganoxyd der Lösung, während das Manganoxyd, mit welchem die Magnesia selber vermischt war, ungelöst zurückbleibt und die Menge des Niederschlages vermehrt. Diese Lösung oder auch die Lösung B aus dem unter 1. beschriebenen Verfahren kann auch mit einem Zusatze von gebranntem dolomitischen Kalk gekocht werden, um dabei eine ganz kalkfreie Magnesia zu bekommen, während nach dem Abfiltriren der heissen Lösung und bei einem Abkühlenlassen derselben Krystalle von überchlorsaurem Calcium erhalten werden. (Oesterr. Ztschr. **29**. 331. 18. Juni.)

Patente: R. C. Anderson, London. *Galvanische Batterie.* Kohle in Kaliumchlorid und Zink in Chlormagnesium. (E. P. 4267 vom 20. Oct. 1880.) — P. Aube, Paris. *Apparat zur gleichzeitigen Gewinnung von Stahl und Leuchtgas.* Leiten von überhitztem Wasserdampfe durch eine mit Holzkohle oder Coakes und Eisen gefüllte Retorte, in welche fortwährend Fettstoffe fliessen. (D. P. 12837 vom 15. April 1880.) — Ad. Baeyer, *Neuerungen im Verfahren zur Darstellung der Materialien für die Fabrication des Indigos und Verfahren der Erzeugung dieses Farbstoffes direct auf der Faser.* (D. Pat. 11858 vom 19. März 1880. Zusatz zu D. P. 11857 vom 19. März 1880.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 43. **Chemisches Central-Blatt.** 26. Octbr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Franz Exner, Ueber *galvanische Elemente*, die nur aus Grundstoffen bestehen, und über das *elektrische Leitungsvermögen von Brom und Jod*. In dieser Arbeit wird der Nachweis geliefert, dass Elemente, die aus drei Grundstoffen, deren einer Brom oder Jod ist, bestehen, vollkommen constante Wirkung zeigen, und dass ihre elektromotorischen Kräfte genau den Wärmewerthen der sich abspielenden chemischen Processe entsprechen, so dass ihre Wirkung nicht etwa dem Vorhandensein irgend eines Elektrolyten in Brom oder Jod zugeschrieben werden kann. Die Elemente zeigen keine Spur von Polarisation. Ferner enthält die Arbeit Messungen über das Leitungsvermögen von Brom und Jod, die darthun, dass diese Stoffe die schlechtesten bis jetzt gemessenen Leiter der Elektricität sind. Sowohl Brom als Jod leiten vollkommen ohne Polarisation, letzteres im festen wie im flüssigen Zustande. Eine Untersuchung der Abhängigkeit des Leitungsvermögens von der Temperatur ergab, dass dieses bei beiden Substanzen rasch mit der Temperatur wächst. (Wien. Anz. 1881. [7.] Juli. Wien.)

W. Lamprecht, Ueber das *Hygrobarometer*, ein Apparat zur Bestimmung der atmosphärischen Feuchtigkeit. (Pol. J. **241.** 297—300. Ende Aug.)

Eduard Seelig, *Verbesserungen an Trockenapparaten.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1814 bis 1816. 12. Sept. [2. Aug.] Heilbronn.)

2. Allgemeine Chemie.

R. Blochmann, *Die entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1925—28. 12. Sept. [15. Aug.])

Paul Sabatier, Thermische Untersuchungen über die *Chloride des Eisens*. Die Untersuchungen Ditte's haben dazu geführt, die Metallchloride in zwei Gruppen zu theilen, je nachdem sich ihre Löslichkeit durch Zusatz von Säure vermehrt oder vermindert. Zur ersten Gruppe gehört eine gewisse Zahl von Chloriden, wie z. B. HgCl, Sb_2Cl_3, welche krystallisirte Chlorhydrate bilden; zur zweiten gehören andere, wie CaCl, MnCl, CuCl, welche in salzsäurehaltigen Flüssigkeiten Hydrate mit einem geringeren Wassergehalte geben, als in reinem Wasser. Der Vf. hat die Angaben Ditte's für Chlorcalcium und Manganchlorür bestätigt gefunden und ausserdem die Chloride des Eisens in gleichem Sinne untersucht, wobei er zu folgenden Resultaten gelangt ist.

1. *Eisenchlorür.* Dieses ist in Salzsäure weniger löslich als in Wasser; leitet man in eine gesättigte wässerige Lösung einen Strom Chlorwasserstoffgas, so scheiden sich Krystalle aus, ebenso, wenn man das wasserfreie Chlorür in concentrirter heisser Salzsäure löst. In letzterem Falle erhält man feine, blassgrüne, durchsichtige Nadeln, welche im Vacuum unveränderlich sind und die Zusammensetzung FeCl,2HO haben. Dasselbe Hydrat erhält man, wenn man das gewöhnliche krystallisirte Eisenchlorür, FeCl,4HO, im Vacuum verwittern lässt. Die Lösungswärmen dieser beiden wasserhaltigen Salze wurden bestimmt, indem man ein Aequivalent eines jeden in 300—500 H_2O_2 bei 20° löste.

Man erhielt für FeCl, 2HO : +4,36 cal, und für FeCl, 4HO : +1,66 cal. Hieraus berechnen sich die Hydratationswärmen des wasserfreien Chlorides wie folgt:

FeCl + 2HO = FeCl, 2HO (Wasser fest) entwickelt . . +3,46 cal; für 1 Aeq. HO . . +1,73 cal
FeCl, 2HO + 2HO = FeCl, 4HO (Wasser fest) entw. . . +1,26 cal; für 1 Aeq. HO . . +0,63 cal.

Der Verlust an Energie ist also für die ersten zwei HO beträchtlich grösser, als für die zweiten. Diese Versuche zeigen, dass sich das Eisenchlorür gegen concentrirte Salzsäure ebenso verhält wie die verwandten Chlorüre MnCl, NiCl, CuCl, welche von Ditte so eingehend studirt worden sind.

2. *Eisenchlorid.* Das Eisenchlorid bildet zwei krystallisirte Hydrate. Eine concentrirte Lösung des Salzes giebt, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdampft, nierenförmige Krystallaggregationen, welche sehr hart, zerfliesslich und citronengelb sind und die Zusammensetzung Fe_2Cl_3, 12HO haben. Im Vacuum zerfliesst das Salz von neuem und giebt eine braune Flüssigkeit, welche zuletzt voluminöse, dunkelrothe, ausserordentlich zerfliessliche Krystalle von der Zusammensetzung Fe_2Cl_3, 5HO abscheidet. Es ist bemerkenswerth, dass diese braune Flüssigkeit sowohl durch Entziehung, als auch durch Zusatz von Wasser fest wird. Die Lösungswärmen der beiden Hydrate für 1 Aeq. in $1200 H_2O_2$ bei 20° wurden gefunden: für Fe_2Cl_3, 5 HO : + 21,00 cal und für Fe_2Cl_3, 12HO : + 5,64 cal. Da man überdies die Lösungswärme des wasserfreien Chlorides kennt, so berechnen sich die Hydratationswärmen wie folgt:

Fe_2Cl_3 + 5HO = Fe_2Cl_3, 5HO (Wasser fest) entwickelt . . +7,1 cal; für 1 Aeq. HO . . +1,42 cal
Fe_2Cl_3, 5HO + 7HO = Fe_2Cl_3, 12HO (Wasser fest) entw. . . +10,36 cal; für 1 Aeq. HO . . +1,48 cal.

Die Hydratationswärme ist also hier für die verschiedenen Aequivalente nahezu gleich, ja sie scheint selbst für die späteren grösser zu werden.

Wenn man auf Krystalle von Fe_2Cl_3, 5HO trocknes Chlorwasserstoffgas einwirken lässt, so wird dieses lebhaft unter Entwickelung von Wärme absorbirt, das Salz zerfliesst und giebt eine homogene, grünlichgelbe Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung zu durchsichtigen, rechtwinkligen, gelblichbraunen, bei gewöhnlicher Temperatur wieder zerfliesslichen Blättchen erstarrt. Diese repräsentiren ein Chlorhydrat des Eisenchlorides von der Formel Fe_2Cl_3, HCl, 4HO. (Bull. Par. **36.** 197—200. 20. Sept. Paris, Soc. Chim.)

3. Anorganische Chemie.

Th. Curtius, *Ein Beitrag zur Kenntniss der in der Wackenroder'schen Lösung enthaltenen Polythionsäure.* Veranlasst durch die Arbeiten über Pentathionsäure von Takamatsu und Smith, sowie von V. Lewes, theilt Vf. die Resultate einer bereits im Jahre 1880 begonnenen Arbeit mit, welche er folgendermassen zusammenfasst. Die Wackenroder'sche Lösung, welche nach den Untersuchungen von Takamatsu und Smith aus Pentathionsäure besteht, spaltet unter dem Einflusse der kohlensauren Erdalkalien Schwefel ab und geht quantitativ in die wässrige Lösung eines tetrathionsauren Salzes über. Diese erleidet, längere Zeit sich selbst überlassen, schneller noch durch Erwärmen, eine tiefer eingreifende Zersetzung, bei welcher Schwefel, unterschwefligsaure, schwefligsaure und schwefelsaure Salze auftreten. Die Endproducte der Reaction sind Schwefel, schwefelsaure Salze und schweflige Säure. Und zwar ist es sehr wahrscheinlich, dass der Zersetzungsprocess des zunächst gebildeten tetrathionsauren Salzes sich in der Weise vollzieht, dass 1 Molekül Tetrathionsäure sich unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff in 2 Moleküle unterschwefliger Säure spaltet, von denen das eine, an die betreffende Base gebunden, eine Zeit lang bestehen kann, während das Molekül freier Säure, unter Abscheidung von 1 Atom Schwefel in Schwefligsäure verwandelt und zu Schwefelsäure oxydirt wird, welch letztere das bis dahin noch nicht veränderte unterschwefligsaure Salz unter weiterer Schwefelabspaltung in schwefelsaures Salz und freie schweflige Säure verwandelt. Diese Resultate werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

I.		$S_5O_6H_2 + CO_3Ba = S_4O_6Ba + CO_2\uparrow + H_2O + S\downarrow$
II.	a.	$S_4O_6Ba + H_2O = S_2O_3Ba + S_2O_3H_2 + O$
	b.	$S_2O_3Ba + S_2O_3H_2 + O = S_2O_3Ba + SO_3H_2 + S + O$
		$S_2O_3Ba + SO_3H_2 + S + O = S_2O_3Ba + SO_4H_2 + S$
		$S_2O_3Ba + SO_4H_2 + S = SO_4Ba + SO_3H_2 + 2S.$

Da die so gewonnene, tetrathionsauren Baryt enthaltende Flüssigkeit sich weder concentriren, noch überhaupt unverändert aufbewahren lässt, auch auf Zusatz von Alkohol kein tetrathionsaures Salz erhalten wird, kurz, da dieselbe sich in einer Reihe von Punkten von den auf anderem Wege erhaltenen tetrathionsauren Salzen wesentlich unterscheidet, so liegt die Vermuthung nahe, dass die beiden Tetrathionsäuren nicht identisch sind. Um dieselben einer genaueren Vergleichung unterziehen zu können, erschien es nothwendig, aus der neutralisirten Wackenroder'schen Lösung Salze zu gewinnen, und da keine neutralen erhalten werden konnten, so wurde ein Versuch gemacht, saure, tetrathionsaure Salze darzustellen, indem ein bestimmtes Volum neutralisirter Wackenroder'scher Lösung mit ebenso viel freier Säure versetzt und das klare Filtrat eingedampft wurde.

Die Arbeit musste seiner Zeit abgebrochen werden; später aber ist es dem Vf. gelungen, eine Reihe gut ausgebildeter Salze von sehr eigenthümlichem Verhalten auf dem eben angedeuteten Wege herzustellen. Neutralisirt man die Wackenroder'sche Lösung, ohne vorher den Schwefel abzuscheiden, mit frisch gefälltem kohlensauren Zink und setzt ein gleiches Volum Säure zu der von Schwefel und kohlensaurem Zink mittels Filtration befreiten Lösung, so erhält man eine sauer reagirende Flüssigkeit, welche, wenn man sie bei niedriger Temperatur abdampft und zuletzt im Vacuum concentrirt, ein weisses, krystallinisches Zinksalz giebt. Auf ähnlichem Wege wurde ein Didym- und ein Mangansalz erhalten, welche sich alle unverändert aufbewahren lassen. (Journ. prakt. Chem. **24.** 225—39. Ende Aug. [Juli.] Leipzig, Kolbe's Labor.)

B. Brauner, Zur Frage über das *Vorkommen und die Bildungsweise des freien Fluors.* Das Certetrafluorid, $CeF_4 + H_2O$, giebt, wenn es zur Dunkelrothgluth erhitzt wird, das niedere Fluorid CeF_3, wonach freies Fluor neben Wasser auftreten müsste, doch ist es möglich, dass durch Einwirkung beider Fluorwasserstoff und Sauerstoff entsteht. Erhitzt man aber das Tetrafluorid erst gelinde, um alles Wasser auszutreiben und nachher in einem bedeckten Tiegel stark, so besitzt das jetzt im Tiegel befindliche Gas einen von der Flusssäure ganz verschiedenen charakteristischen Geruch, welcher dem der unterchlorigen Säure in hohem Grade ähnlich ist. Auch das Doppelfluorid $3KF.2CeF_4 + 2H_2O$ gab, in ähnlicher Weise behandelt, dasselbe Gas; ebenso das wasserfreie Bleitetrafluorid und das Doppelsalz desselben mit Kaliumfluorid. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1944—46. 12. Sept. [17. Aug.] Manchester, Owens College.)

E. Fillhol und **Senderens.** Ueber eine *neue Reihe von Phosphaten und Arseniaten.* Bei der Bestimmung der Wärmemengen, welche durch Hinzufügung von 1 Aeq. Phosphorsäure zu steigenden Quantitäten Natron entwickelt werden, haben Berthelot und Luginin beobachtet, dass man zur Erzeugung neutraler, auf Farbstoffe nicht reagirender Lösungen nahezu 5 Aeq. Natron auf 1 Aeq. Phosphorsäure anwenden muss. Sie scheinen nicht untersucht zu haben, ob die gegen Lackmus neutrale Lösung ein bestimmtes und krystallisirbares Phosphat enthält. Vff. haben dieses Salz dargestellt. Das $1^1/_2$ Natriumphosphat $(PO_5)_2 3NaO,3HO + Aq$ krystallisirt aus einer zähen Flüssigkeit, seine Löslichkeit ist demnach sehr beträchtlich, es ist selbst ein wenig zerfliesslich. Man kann es als eine Verbindung von 1 Mol. Mononatriumphosphat mit 1 Mol. Dinatriumphosphat auffassen. Die Vff. werden später eine genaue Beschreibung des Salzes, sowie der ihm anologen Phosphate geben.

Sie haben ferner ein gegen Lackmus vollständig neutrales $1^1/_2$ Natriumarseniat dargestellt, welches wie das Phosphat aus einer zähen Flüssigkeit krystallisirt und ebenfalls etwas zerfliesslich ist. (C. r. **93.** 388. [22.*] Aug.)

G. Lemoine. *Neue Schwefelsalze*, dargestellt durch Einwirkung von Phosphorsesquisulfid. — Das Phosphrosesquisulfid P_2S_3 (alte Formel), welches der Vf. vor längerer Zeit (**64.** 826) entdeckt hat, entspricht einer Sauerstoffverbindung P_2O_3, welche sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit höher zu oxydiren scheint. Mit seiner Hülfe hat Vf. eine neue Reihe von Salzen dargestellt, welche er *Sulfoxyphosphite* nennt, in denen man die darin enthaltene Säure als phosphorige Säure ansehen kann, in welcher 2 Aeq. Sauerstoff mit 2 Aeq. Schwefel verbunden sind. Sie erinnern zugleich an die Sulfoxyarseniate von

CLOËZ und BOUQUET und an die Sulfoxyphosphate von WÜRTZ. Ueberdies enthalten einige dieser Salze auch noch Schwefelwasserstoff, welcher das Krystallwasser oder selbst das zur Constitution der Salze nöthige Wasser ersetzt. Durch Einwirkung auf Kali, bez. Natriumsulfhydrat uud Ammoniumsulfhydrat wurden folgende Salze erhalten:

$$POS_2, 2NaO, 6HO;\ POS_2, 2NaO, 2HS, 4HO;\ POS_2, 2NH_4O, 3HS;\ POS_2, 2NH_4O, HS, HO;\ POS_2, 2NH_4O, 2HO.$$

Alle diese Salze gehören demselben Typus an, indem sie auf 1 Aeq. Phosphor 2 Aeq. Alkali enthalten, sie fällen die meisten Metallsalze, entwickeln mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, geben auf 200—240° erhitzt ihren Schwefelwasserstoff ab, halten aber einen Theil ihres Schwefels hartnäckig fest. Hierbei scheinen intermediäre Verbindungen zu entstehen, während zu gleicher Zeit das Molekül eine theilweise Zersetzung erleidet. Ihre Lösungen geben beim Erwärmen Schwefelwasserstoff ab und verwandeln sich zuletzt in Phosphite. Der Schwefel, der in diesen Salzmolekülen enthalten ist, befindet sich in zwei verschiedenen Zuständen: 1) in einigen Salzen vertritt der Schwefelwasserstoff eine gewisse Menge Krystallwasser oder Constitutionswasser. Sie erleiden häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Dissoccition, welche dem Verwittern Krystallwasser haltiger Salze analog ist. 2) In allen Fällen sind 2 Aeq. Schwefel inniger in dem Molekül des Salzes gebunden. Es könnte fraglich sein, ob das Salz eine Verbindung von phosphoriger Säure mit einem Metallsulfid oder von einem Metalloxyd mit sulfophosphoriger Säure $POS_2, 3HO$ ist. Der Vf. entscheidet sich für die letztere Annahme, wie es auch in den obigen Formeln ausgedrückt ist, und lässt sich hierzu durch die Analogie mit dem Sulfoxyarseniat und Sulfoxyphosphat leiten. (C. r. **93.** 489—492.]19.*] Sept.)

J. Brössler, Zur *Darstellung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases:* a. aus gelinde erwärmter Schwefelsäure, granulirtem Zink und Phosphor; b. aus gelinde erwärmter Kalilauge, granulirtem Zink und Phosphor. Das aus Zinn, Salzsäure und Phosphor sich entwickelnde Gas ist nicht selbstentzündlich. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1757—59. 12. Sept. [Juli.] Wien.)

O. Reinitzer, Ueber die *Existenz des Phosphorigsäureanhydrids.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1884—87. 12. Sept. [Juni.] Prag.)

C. Mann, Ein Verfahren *zur zweckmässigen Umgestaltung des metallischen Zinkes* für chemisch-analytische Arbeiten. Das Zink wird bei mässiger Temperatur in einem Porcellan- oder bei grösseren Mengen in einem Thontiegel geschmolzen. In letzterem Falle bringt man in dem Thongefässe erst Borax zum Schmelzen und sorgt dafür, dass die Gefässinnenwände überall von demselben überzogen erscheinen. Nun giesst man das geschmolzene Metall in kleiner Menge auf eine glasirte starke Porcellan- oder polirte Steinplatte, welche unter einem Winkel von 25—30° geneigt ist. Das Metall fliesst herab und bildet dünne Bänder von 0,2 bis 0,5 mm Dicke, welche vollkommen oxydfrei sind und sich leicht zerkleinern lassen. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 518—19. Ende Sept.)

A. Wagner, Ueber *den Schwefelgehalt des Zinkstaubes.* Vf. hat zwei Proben Zinkstaub analysirt, von denen die eine 0,12 p. c. und die andere 0,11 p. c. Schwefel enthält. Ferner theilt er mit, dass auch ein als chemisch rein gekauftes Stangenzink sich schwefelhaltig (0,004 p. c.) erwies. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 496. Ende Sept.)

Clemens Zimmermann, *Untersuchungen über Uran.* Der Vf. versuchte die von MENDELEJEFF gemachte Annahme, dass das Atomgewicht des Urans 240 ist, zu beweisen. Es wurde ein Urantetrabromid dargestellt, dessen Dampfdichte sich im Mittel gleich 19,46 ergab, während die Theorie für U = 240 den Werth 19,36 verlangt. Das entsprechende Urantetrachlorid UCl_4 besitzt die Dampfdichte 13,33 (ber. für U = 240 zu 13,21.) (Ber. Chem. Ges. **14.** 1934—39. 12. Sept. [15. Aug.] München.)

Ditte, Ueber die *Löslichkeit des Silbers* bei Gegenwart von alkalischen Jodüren. (C. r. **93.** 415—18. [29.*] Aug.)

Sp. U. Pickering, Ueber die *Sulfide des Kupfers.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 401—8. Aug. London, Chem. Soc.; C.-Bl. 1881. 443.)

D. Klein, Ueber die *Wolframsäure und ihre Salze.* Forts. von S. 68. Diese Säure, welche die Formel $9WoO_3, B_2O_3, 2H_2O + 18Aq$ hat, wird erhalten, wenn man das wolframborsaure Barium durch titrirte Schwefelsäure zersetzt. Verf. hat folgende Salze dargestellt:

$9WoO_3,B_2O_3,2BaO + 16Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,Na_2O,H_2O + 22Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2Na_2O + 11Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2K_2O + 13Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2NH_4O + 18Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2MgO + 22Aq$
$(9WoO_3,B_2O_3)_3,2Al_2O_3 + 70Aq$
$(9WoO_3,B_2O_3)_3,2C_2O_3 + 70Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2MnO + 17Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2CdO + 18Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2NiO + 18Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2CoO + 18Aq$
$(9WoO_3,B_2O_3)_2,(U_2O_3)_3,H_2O + 30Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2CuO + 18Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2ZnO + 18Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2PbO + 11Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2TlN + 5Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2Ag_2O + 14Aq$
$9WoO_3,B_2O_3,2CeO + 19Aq.$
$9WoO_3,B_2O_3,2Hg_2O.$

(C. r. **93**. 492—95. [19.*] Sept.)

T. L. Phipson. Ueber die *Existenz eines neuen Metalls, Actinium, im käuflichen Zink.* Das durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von käuflichem Zink durch Schwefelbarium gefällte Schwefelzink zeigt, wenn man es gewaschen, getrocknet und geglüht hat, mitunter das eigenthümliche Verhalten, seine Farbe unter der Einwirkung des Sonnenlichtes zu ändern, um darauf wieder, wenn es in die Dunkelheit gebracht wird, weifs zu werden, vorausgesetzt, dass die Luft Zutritt hat. Diese Erscheinung findet nicht statt, wenn die Substanz durch eine Glasplatte bedeckt ist; ebensowenig schwärzt sie sich in denjenigen Lichtstrahlen, welche die Scheiben des Laboratoriums passirt hatten, der Vf. vermuthet, dass die Erscheinung durch das Vorhandensein eines neuen metallischen Elementes herrühre, welchem er bereits jetzt, ohne es isolirt oder ohne weitere Eigenschaften desselben beobachtet zu haben, den Namen Actinium giebt. Das Sulfid dieses Metalles würde weifs sein, sich aber unter der reducirenden Wirkung der Sonnenstrahlen schwärzen. Das Wiederweisswerden würde auf Oxydation beruhen. (C. r. **93**. 387—88. [22.] Aug.)

In einer späteren Mittheilung beschreibt Vf. das Verfahren, durch welches er zur Isolirung des Oxydes und Sulfides des Actiniums gelangt ist. Die käufliche Substanz, aus der es erhalten wurde, pflegt in folgender Weise bereitet zu werden. Zinkspäne werden in Schwefelsäure gelöst und ein reichlicher Ueberschuss von Zink in der Lösung gelassen um Eisen, Blei, Arsen und andere Metalle auszufällen. Die Flüssigkeit wird dann durch eine Lösung von Schwefelbarium gefällt, der Niederschlag getrocknet, geglüht, in kaltem Wasser abgewaschen, wieder getrocknet etc. Das Produkt ist also ein Gemenge von Schwefelzink, Zinkoxyd und Bariumsulfat mit kleinen Mengen Eisen, Blei, Arsen und Mangan. Ungefähr 15 g davon wurden zur Extraction des Actiniumsulfids fein gepulvert und 24 Stunden lang mit verdünnter Essigsäure (1:1 Vol.) unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Auf diese Weise wurde der grösste Theil Eisen, Mangan, Magnesia, Kalk und Zinkoxyd gelöst. Der Rückstand wurde nach dem Waschen in eben derselben Weise mit verdünnter Salzsäure (8:92) behandelt, um dadurch die Wirkung der Essigsäure zu vervollständigen. Der gut gewaschene Rückstand hiervon wurde mit starker Salzsäure erhitzt, zu welcher man von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure setzte. Die Lösung der so erhaltenen Chloride enthielten nach dem Filtriren in der Regel noch eine kleine Menge Schwefel suspendirt; man oxydirte denselben durch einige Krystalle von chlorsaurem Kali. Nun versetzte man die Lösung der Chloride, nachdem sie etwas verdünnt war, mit einem beträchtlichen Ueberschuss von Natronlauge und erhitzte. Das Zinkoxyd löst sich dabei, während das weisse Actiniumoxyd zurückbleibt; letzteres wird auf einem Filter gesammelt, gewaschen, in Salzsäure gelöst, die Lösung abermals mit überschüssigem, kaustischem Natron behandelt und derselbe Process noch zwei- oder dreimal wiederholt, um auf diese Weise alles Zink so gut als möglich zu entfernen. Schliesslich bleibt das Actiniumoxyd in noch nicht ganz reinem Zustand zurück. Es wird gewaschen und in überschüssiger Salzsäure gelöst. die Lösung dann mit Ammoniak neutralisirt und ein Ueberschuss von Letzterem zugefügt. Alles, bis auf ein wenig Eisen, geht in Lösung; sollte dies nicht der Fall sein, so löst man nochmals in Salzsäure auf und versetzt mit einem Ueberschuss von Ammoniak. Nach der Abscheidung des Eisenoxydes durch Filtration versetzt man das Filtrat mit Schwefelammonium, wodurch das Actiniumsulfid als ein canariengelber Niederschlag abgeschieden wird. Das Actiniumoxyd, welches durch Fällen eines gelösten Salzez mittels Natronlauge erhalten wird, bildet einen weissen, gallertartigen Niederschlag, welcher in kaustischem Natron, selbst beim Erhitzen, nur sehr wenig löslich ist; durch Ammoniak wird es aus seinen Lösungen, wenn dieselben Ammoniaksalze enthalten, nicht gefällt. Es besitzt eine weisse Farbe, welche sich im Licht nicht ändert. In Säuren löst es sich leicht. Das wasserfreie Oxyd ist nicht flüchtig und wird durch Hitze nicht zersetzt.

Das Actiniumsulfid, in dem wasserhaltigen Zustande, wie es oben durch Ausfällen mit Schwefelammonium erhalten wurde, ist in überschüssigem Ammonium unlöslich,

schwer löslich in Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren, selbst wenn diese sehr verdünnt sind. Im direkten Sonnenlicht nimmt es bald eine dunkle Farbe an und wird in 20 Minuten schwarz, ausgenommen, wenn es, wie bereits in der vorigen Notiz mitgetheilt wurde, durch eine Glasplatte bedeckt ist. Die Menge des Actiniumsulfids betrug nicht weniger als 4 p. c. der käuflichen Substanz. Das neue Element unterscheidet sich bestimmt von Mangan, Zink und Cadmium, hat aber einige Aehnlichkeit mit dem Lanthan. Es kommt sicherlich im käuflichen Zink häufig vor. Der Vf. wird die Untersuchung hierüber fortsetzen. (Chem. N. **44.** 138. 16. Sept.)

4. Organische Chemie.

A. Freund, Ueber *Trimethylen.* Natrium wirkt bei gewöhnlichem Drucke und bei einer dem Siedepunkte des Trimethylenbromürs nahen Temperatur energisch auf diesen Körper ein, indem ein regelmässiger Gasstrom entwickelt wird. Das Gas erwies sich als Trimethylen, isomer mit gewöhnlichem Propylen. Es wird von Brom viel schwieriger als das bekannte Propylen absorbirt und liefert damit bei 164—65° siedendes Trimethylenbromür. Mit Jodwasserstoff verbindet es sich zu normalem Propyljodür. (Wien. Anz. 1881. 198. [21.*] Juli. Briefl. Mitth. an LIEBEN.)

L. Henry, Ueber den *Pyruvylalkohol* und seine Derivate. Die Hydratation der Propargylverbindungen bietet ein doppeltes Interesse dar. Einmal vervollständigt sie die Relationen, welche zwischen diesen Verbindungen und den Derivaten des Acetons bestehen, und ferner muss sie als Resultat Pyruvylalkohol und dessen verschiedene Aether liefern:

$$\left.\begin{matrix} CH_2OH-C\equiv CH \\ CH_2OC_2H_5-C\equiv CH \end{matrix}\right\} + H_2O = \begin{matrix} CH_2OH-CO-CH_3 \\ CH_2(OC_2H_5)-CO-CH_3. \end{matrix}$$

Vor 10 Jahren hatte Vf. das durch Einwirkung von Monochloraceton auf Kaliumacetat entstehende Pyruvylacetat, $CH_3-CO-CH_2(C_2H_3O_2)$, beschrieben, er ist aber nicht dazu gelangt, dasselbe in den entsprechenden Alkohol umzuwandeln; auch die Chemiker, welche sich später mit dem Gegenstande beschäftigt haben, haben dies nicht vermocht.

Als einzigen Körper, welcher im Stande ist, die Elemente des Wassers auf die Acetylenverbindungen, welche die Gruppe $-C\equiv C-$ enthalten, zu fixiren, kennt man bis jetzt die Schwefelsäure. Der Vf. war neuerlich damit beschäftigt, die Einwirkung derselben auf die Propargylderivate zu studiren, als KUTSCHEROFF eine neue Methode der Hydratation der Verbindungen von $-C\equiv C-$ publicirte, nämlich die Einwirkung von Quecksilberbromid (S. 610). Der Vf. hat daher nicht gesäumt, diese Methode auf die Propargylverbindungen anzuwenden und der Erfolg hat seinen Erwartungen durchaus entsprochen.

Der Propargyläther verbindet sich leicht und lebhaft mit Wasser bei Gegenwart von Quecksilberbromid. Man braucht nur einige Augenblicke damit im Wasserbade zu erhitzen, um eine energische Reaction zu veranlassen, es entsteht dabei das *Oxyd des Aethylpyruvyls*, $CH_3CO-CH_2(OC_2H_5)$; es ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmacke, in Wasser löslich, bei 128° siedend, vom spec. Gew. 0,92 bei 18°, Dampfdichte 3,36 (ber. 3,52). Es ist isomer mit dem Propionsäureäthyläther, welcher bei 100° siedet und in seinen Eigenschaften davon total verschieden ist. Die Hydratation des Propargylacetats, $C_3H_3(C_2H_3O_2)$, durch Quecksilberbromid scheint noch energischer vor sich zu gehen unter Bildung von Pyruvylacetat, $CH_3-CO-CH_2(C_2H_3O_2)$, identisch mit dem Producte, welches Vf. früher erhalten hat. Ferner verhält sich der Propargylalkohol, C_3H_3-OH, ebenso, indem er Pyruvylalkohol, $CH_3-CO-CH_2(OH)$, liefert. Bis jetzt wurde von letzterem nur wenig erhalten, um seine Eigenschaften genauer zu untersuchen.

Alle diese Pyruvylverbindungen, besonders der Alkohol und das Acetat, wirken energisch reducirend auf Metalllösungen bei Gegenwart von Alkalien. Sie reduciren bei gewöhnlicher Temperatur die Kupferlösung augenblicklich zu Oxydul, die Silber- und die Quecksilberlösungen zu Metall etc.

Es kann nicht zweifelhaft sein, dass das Dipropargyl durch doppelte Hydratation das Hexyldiaceton, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$, liefern wird, doch konnte Vf. dies bis jetzt nicht versuchen. (C. r. **93.** 421—22. [29.*] Aug.)

L. Henry, *Verbindung der unterchlorigen Säure mit Propargylverbindungen.* Die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Verbindungen der Gruppe $-C\equiv C-$ ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. Der Vf. hat diese Untersuchung in der Hoffnung unternommen, auf diesem Wege zu einem wahren, nicht gesättigten Alkohol zu gelangen, welcher die Gruppe

$$\equiv C{=}CH(OH){-}C{\equiv} \quad \text{oder} \quad {\equiv}C{=}CH(OH)$$

enthält. Er erinnert an die erfolglosen Versuche, welche er früher angestellt hatte, um den Isocrotylalkohol, $(CH_3)_2{=}C{=}CH(OH)$, darzustellen. Die Acetylenverbindungen —C≡C— sättigen sich sowohl durch Wasserstoffsäuren, als auch durch Halogene nur in zwei aufeinander folgenden Phasen, indem zuerst eine nicht gesättigte zweiwerthige Verbindung und dann erst eine gesättigte entsteht. Der Vff. hoffte, dass sich die unterchlorige Säure ebenso verhalten würde. Es würde dann durch Einwirkung von nur 1 Molekül derselben (OH)Cl auf das System —C≡C— eine neue Gruppe von doppelter Bindung —(HO)C=CCl—, und hieraus ein nicht gesättigter Monochloralkohol entstehen. Zu der Untersuchung wurden die Propargylverbindungen gewählt, welche leicht zu behandeln und im Vergleiche mit anderen auch leicht darzustellen sind. Das Verhalten des Methyl- und Aethylpropargyläthers zeigte indessen, dass jene Voraussetzungen nicht begründet waren.

Die Propargylverbindungen verbinden sich energisch mit unterchloriger Säure und geben ein schweres Oel, welches im Wasser untersinkt und mit unlöslichen Quecksilberverbindungen vermischt ist, welche man durch Schwefelwasserstoff zerstören muss. Diese Additionsproducte bilden nach gehöriger Reinigung ziemlich dicke Flüssigkeiten, welche in Wasser nur wenig löslich sind; sie sind anfänglich farblos, werden aber bald braun und zuletzt völlig schwarz; sie lassen sich unter gewöhnlichem Drucke nicht destilliren, wodurch ihre Reinigung erschwert wird. Die Bestimmung des Chlors ergab die Formeln

$$C_3H_3(OCH_3) \text{ und } C_3H_3(OC_2H_5) + 2(HOCl).$$

Es haben sich demnach zugleich 2 Mol. unterchloriger Säure mit 1 Mol. der Propargylverbindung verbunden. Der Vf. leitet dafür die Structurformel

$$CH_2(OCH_3){-}CCl_2{-}CH(OH)_2 \text{ und}$$
$$CH_2(OC_2H_5){-}CCl_2{-}CH(OH)_2$$

ab. (C. r. **93.** 388—91. [22.*] Aug.)

A. Freund, Ueber die *Bildung und Darstellung von Trimethylenalkohol aus Glycerin.* Vf. weist nach, dass Glycerin, der Schizomycetengährung unterworfen, ausser normalem Butylalkohol und flüchtigen Säuren, welche Fitz nachgewiesen hat, auch eine erhebliche Menge Trimethylenglykol liefert, das auf diese Weise leicht gewonnen werden kann. Durch Einwirkung von HCl, HBr, HJ wurden aus dem Glykol noch das Chlorür, Bromür und Jodür des Trimethylens dargestellt. (Wien. Anz. 1881. 197—98. [21.*] Juli. Wien, Lieben's Labor.; Monatsh. für Chem. **2.** 636—41.)

O. Hecht und **Fr. Iwig,** Ueber die *Producte der Oxydation des Mannits* mit übermangansaurem Kalium in alkoholischer Lösung. Diese sind Ameisensäure, Oxalsäure, wenig Weinsäure und ein die Fehling'sche Lösung leicht reducirender Zucker; eine dreibasische Säure konnte nicht erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1760—65. 12. Sept. [24. Juli.] Würzburg.)

J. Kachler, Ueber die Einwirkung der *Salpetersäure auf einige gebromte Fettkörper.* Bei verschiedenen Versuchen aus gebromten Fettsäuren und gebromten Kohlenwasserstoffen der Fettreihe durch Behandlung mit Salpetersäure nitrirte Fettsäuren zu erhalten, hat sich Folgendes ergeben:

1. *Monobromessigsäure* wird sowohl von gewöhnlicher als auch von rauchender Salpetersäure so gut wie nicht verändert. — 2. *Aethylenbromid,* $C_2H_4Br_2$, wird durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure bei Wasserbadhitze vollständig in Monobromessigsäure übergeführt. — 3. *Bromisobuttersäure,* $CBr(CH_3)_2COOH$, liefert mit rauchender Salpetersäure α-Oxyisobuttersäure, $COH(CH_3)_2COOH$, neben einer geringen Menge eines brom- und stickstoffhaltigen Oeles. Die Versuche mit anderen substituirten Fettkörpern werden fortgesetzt. (Wien. Anz. 1881. 188. [14.*] Juli. Wien, Lieben's Labor.; Monatsh. für Chem. **2.** 558—63.)

J. Bogomolez, Ueber die *Einwirkung von Zinkmethyl auf Chloracetyle verschiedener Chlorirungsstufen.* (Lieb. Ann. **209.** 70—92. Anf. Sept. [März.] St. Petersburg; C.-Bl. 1881. 614.)

J. Bredt, *Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren,* welche die Isopropylgruppe enthalten. Im Anschlusse an seine früheren Mittheilungen (**80.** 292 und **81.** 613) beschreibt Vf. die Oxydation der Isocapronsäure, der Isovaleriansäure und der Isobuttersäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1780—85. 12. Sept. [26. Juli.] Strassburg.)

E. Erlenmeyer, Ueber *Bromakrylsäure.* Die Bromakrylsäure aus α-, β-Dibrompropionsäure krystallisirt nach den Untersuchungen von Haushofer genau so, wie die aus α-Dibrompropionsäure. Ebenso besitzen die Kalisalze der beiden Bromakrylsäuren einerlei

Krystallform. Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dass aus den beiden Dibrompropionsäuren α-Bromakrylsäure entsteht. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1867. 12. September. [13. Aug.] München.)

J. Mauthner und **W. Suida**, Erwiderung auf die Notiz von H. B. Hill, betreffend eine *Di- und Tribromakrylsäure*. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1894—95. 12. Sept. [12. August.] Wien.)

Ernst Schmidt, Zur Kenntniss der *Methylcrotonsäure und der Angelicasäure*. (Lieb. Ann. **208**. 249—70; Ber. Chem. Ges. **12**. 252; Jubiläums-Ber. der naturforsch. Ges. zu Halle 1879.)

M. Senff, Ueber *substituirte Glykolsäuren*. Der Vf. stellte zuerst die Aethyläther der Propionylglykolsäure, Butyrylglykolsäure, Isobutyrylglykolsäure, Benzoëglykolsäure, Salicylglykolsäure und der Phtalylglykolsäure dar, deren Eigenschaften und Zusammensetzung er beschreibt, und macht schliesslich Mittheilung über Versuche zur Darstellung aus diesen Aethern entsprechenden freien Säuren. (Lieb. Ann. **208**. 270—77. Mitte August.)

W. Markownikoff und **A. Krestownikoff**, *Tetrylendicarbonsäure* (Homoitaconsäure). (Lieb. Ann. **208**. 333—49. Mitte Aug.; C.-Bl. 1881. 117.)

Theodor Lehrfeld, Ueber die *Einwirkung von Ammoniak auf Dibrombernsteinsäure und Dibrombernsteinsäureäthylester*. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1816—24. 12. Sept. [7. Juli.] Tübingen.)

S. Lustgarten, Ueber einen *aus dem Glykogen bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Salpetersäureester*. Wird Glykogen mit einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so resultirt eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_8(NO_2)_2O_5$. Diese Verbindung wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelammonium gespalten und man erhält ein Dextrin, welches sowohl durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure, als auch durch Mundspeichel leicht und zum Theile rasch in Zucker umgewandelt wird. Das specifische Drehungsvermögen dieses Dextrins wurde mit dem Wild'schen Polaristrobometer bestimmt und $[\alpha]_D = +194^0$ gefunden. Es wurde beobachtet, dass die salzfreie Lösung dieses Dextrins, sowie des aus Stärke bereiteten durch Alkohol nur getrübt wird, und dass eine flockige Fällung erst auf Zusatz von Salzlösungen oder Aetzkali erfolgt. Die Einwirkung der Salpetersäure auf Glykogen erfolgt wahrscheinlich in der Art, dass zuerst Dextrin entsteht, welches weiter in Dinitrodextrin übergeführt wird, so dass die aus dem Glykogen entstandene Salpetersäureverbindung als Dinitrodextrin aufzufassen sein dürfte. Für diese Ansicht spricht der Umstand, dass bei der Behandlung mit Schwefelammonium nicht Glykogen, sondern Dextrin entsteht. (Wien. Anz. 1881. 192—93. [21.*] Juli. Wien, Ludwig's Labor.; Monatsh. für Chem. **2**. 626—35.)

E. Scherks, Ueber die *Einwirkung von Metallen auf den α-Brompropionsäureäthyläther*. Erwärmt man ein Gemenge von α-Brompropionsäureäthyläther mit Zinkstaub auf etwa 120°, so tritt bei diesem Punkte eine stürmische Reaction ein. Es entwickelt sich hierbei reichlich ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, welches Vf. ursprünglich für Bromäthyldämpfe oder einen damit gesättigten Kohlenwasserstoff hielt. Infolge dieser Annahme vermuthete er, dass er es im vorliegenden Falle mit einer Reaction zu thun habe, die der Gladstone-Tribe'schen sehr ähnlich ist. Gladstone und Tribe liessen bekanntlich Jod und Aluminium (im Verhältnisse wie diese Elemente Al_2J_6 bilden) auf den Aethyläther der Essigsäure einwirken und erhielten dabei Jodäthyl und Aluminiumsalz. Die folgende Gleichung erläutert diese Reaction:

$$6\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Al_2 + J_6 = 6C_2H_5J + Al_2(C_2H_3O_2)_6.$$

Es erschien nun interessant genug, zu untersuchen, ob die Einwirkung von Zinkstaub auf den α-Brompropionsäureäthyläther einen der Gladstone-Tribe'schen Reaction gleichen oder ähnlichen Verlauf hat, ob das entweichende Gas wirklich Bromäthyl enthält und welcher Natur die übrigen Reactionsproducte sind.

Zu diesem Zwecke stellte Vf. eine grössere Menge des Aethers dar und liess Zinkstaub darauf einwirken. Mehrere Versuche ergaben das Auftreten von Bromäthyl, Kohlenoxyd, Propionsäureäthyläther und eine complicirte, zusammengesetzte organische Säure, wahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure.

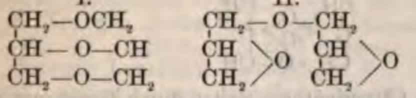
Durch Einwirkung von molekularem Silber auf α-Brompropionsäureäthyläther konnte das Auftreten von Kohlenoxyd nicht constatirt, wohl aber Bromäthyl und Propionsäureäther nachgewiesen werden; in dem Rückstande von der Destillation fand sich ein bei *230—235°* siedender Körper von der Zusammensetzung des Adipinsäureäthers. (Monatsh. für Chem. **2**. 541—46. [14.*] Juli.)

W. Markownikoff, *Dichlorhydrin und seine Oxydationsproducte.* Nachträgliche Publication einer schon im Jahre 1873 geschlossenen und in russischer Sprache veröffentlichten Arbeit. (Lieb. Ann. **208.** 349—63. Mitte Aug.)

R. D. Silva, Ueber die *Constitution des Glycerinäthers und die Umwandlung des Epichlorhydrins in normalen Propylalkohol.* Wenn man Allylalkohol durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure darstellt, so bildet sich ein schwarzer Rückstand, aus welchem v. Gegerfeldt eine bei 170° siedende Flüssigkeit, $C_6H_{10}O_3$, abschied, der er den Namen Glycerinäther gab (Linnemann und v. Zotta haben denselben Namen zuerst einem der Producte der Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin ertheilt, welches ebenfalls die Formel $C_6H_{10}O_3$ hatte, aber welches sie für identisch mit dem Monoallylin von Tollens hielten). Vf. hat bei der Darstellung einer grösseren Menge von Allylalkohol diesen Körper wieder erhalten und ihn von Neuem untersucht. Durch fractionirte Destillation konnte daraus eine grosse Menge eines zwischen 169 und 171° siedenden Oeles und geringe Mengen einer anderen zwischen 171 und 200° siedenden Fraction erhalten werden. In der letzteren scheint ein eigenthümliches, bei 185—190° siedendes Product zu existiren, welches durch Wasser daraus extrahirt werden konnte, einen starken und sehr unangenehmen Geruch besitzt und bei der Analyse 67,77 C und 7,94 H ergab; sein Siedepunkt beträgt 190°, seine Dichte 1,081 bei 0°. Der Vf. betrachtet demnach den zwischen 175 und 200° übergehenden Antheil des Hauptrückstandes als ein Gemenge des letztgenannten Körpers mit dem Hauptproducte (169—171°) und einer ähnlichen Substanz, deren Natur noch nicht genau festgestellt ist, welche aber ein ungesättigter Körper ist.

Das Hauptproduct (169—171°) ist eine etwas dicke, farblose und fast geruchlose, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, brennbare Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,1453 bei 0°; es hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$. Mit Chlorwasserstoff und Phosphorpentachlorid gesteht es zu einer dicken, dunkel gefärbten, in Wasser löslichen Masse; es verbindet sich mit Brom nur durch Substitution und fixirt leicht Acetylchlorid, mit welchem es mehr als eine Verbindung giebt; es reducirt die ammoniakalische Lösung des Silberacetats, des Goldchlorids und des Platinchlorids zu Metall, und die Eisen- sowie Quecksilberoxydsalze zu Oxydul; es fällt die Fehling'sche Lösung und ist überhaupt nichts anderes als der Glycerinäther von v. Gegerfeld; seine Aetherfunction konnte indess durch keine charakteristische Reaction dargethan werden. Aus diesem Grunde muss ihm eine der beiden von v. Gegerfeld ertheilten Formeln

I. II.



zukommen (Ber. Chem. Ges. **4.** 921). Die erste stellt das Oxyd des dreiatomigen Glyceryls, CH_2CHCH, den eigentlichen Aether des Glycerins dar; die zweite ist das Oxyd des von Reboul angenommenen und von Hanriot isolirten Glycides. Obgleich v. Gegerfeld annahm, dass die zweite Formel die wahre rationelle Formel des Glycerinäthers sei, ist der Vf. der Ansicht, dass nur die erste annehmbar sein könne. Wenn dem so ist, so muss der Glycerinäther unter geeigneten Umständen mit Jodwasserstoff behandelt, in Glycerin und ein Dijodallyljodid, $CH_2JCHJCH_2J$, übergehen, welches sich seinerseits unter weiterer Einwirkung von Jodwasserstoff in Isopropyljodid umwandeln würde. Dies ist in der That durch das Experiment bestätigt worden.

Die theoretischen Erwägungen, zu denen der Vf. geführt wurde, indem er die Formel des Glycidoxydes annahm, veranlassten ihn, die Einwirkung von Jodwasserstoffgas auf Epichlorhydrin zu studiren, auf welche Reboul nur eine mehr oder weniger concentrirte Lösung der Säure einwirken liess, wodurch es in ein Chlorojodhydrin verwandelt wurde; leitet man Jodwasserstoffgas durch auf 0° abgekühltes Epichlorhydrin, so wird es mit Energie absorbirt. Das dicke Product ist vollkommen farblos. Setzt man die Einwirkung weiter fort, so färbt sich jenes durch abgeschiedenes Jod mehr oder weniger dunkel, die Temperatur steigt beträchtlich und es entweicht eine sehr flüchtige Flüssigkeit. Da das aus dem Epichlorhydrin entstehende Chlorjodhydrin die sogen. symmetrische Verbindung $CH_2ClCHOHCH_2J$ ist, so sind die eben beschriebenen Erscheinungen gewissermassen die Vorläufer der Umwandlung des Epichlorhydrins in normales Propylchlorid, gemäss der Gleichungen:

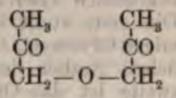
1. $$\underbrace{CH_2ClCHCH_2}_{O} + HJ = CH_2ClCHOHCH_2J$$

2. $$CH_2ClCHOHCH_2J + 2HJ = CH_2ClCH_2CH_3 + 2J.$$

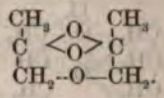
Die Untersuchung des flüchtigen Productes ergab, dass dasselbe normales Propylchlorid ist. Die Resultate dieser Versuche constatiren also einen glatten Uebergang des Glycerins in normalen Propylalkohol. (C. r. **93.** 418—21. [29.*] Aug.)

B. Tollens und **A. Loe**, Ueber den *Glycerinäther*. Der Glycerinäther, $C_6H_{10}O_3$, kann seiner Zusammensetzung nach als ein durch Wasserabspaltung entstandener Aether des Acetols, $C_3H_6O_2$ (Emmerling und Wagner) betrachtet werden. Da nun letzterem die Fähigkeit zukommt, aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul nach Art der Glykose zu reduciren, welche Eigenschaft Breuer und Zincke auch an den von ihnen hergestellten Estern des Acetols oder Acetylcarbinols beobachtet haben, so hat Tollens das Studium des Glycerinäthers wieder aufgenommen und mit einem Präparate von früherer Darstellung in der That gefunden, dass die Reduction schon mit einigen Tropfen des Aethers leicht hervorgebracht werden kann. Die Vff. haben eine grössere Menge dargestellt, indem sie Glycerin mit 2 p. c. Salmiak bei hoher Temperatur destillirten. Hierbei ergab sich nun, dass der Körper die reducirende Wirkung erst erlangt, nachdem er mit verdünnter Säure erhitzt war, ein Verhalten, welches dem des Rohrzuckers ähnlich ist, der auch erst nach der Inversion reducirend wirkt. Ferner besitzt der Glycerinäther eine andere Eigenschaft und zwar ebenfalls wenig vor, dagegen stark nach dem Erhitzen mit Salzsäure, nämlich die Eigenschaft, mit Jodlösung und Natronlauge Jodoform zu geben. Diese besonders von Lieben, sowie von Krämer studirte Reaction deutet, wie Lieben dies näher ausführt, auf Gegenwart der Gruppe CH_3—C in der betreffenden Substanz, wobei die mit dem Methyl verbundenen Atome leicht oxydirbar sein müssen. Speciell die Ketone sind durch die Eigenschaft, Jodoform zu liefern, ausgezeichnet, wie u. a. Lieben am Aceton und Krämer an verschiedenen anderen Ketonen nachgewiesen haben, und das Acetol CH_3—CO—CH_2OH wird folglich die Reaction ebenfalls geben. Jedenfalls deutet die bezeichnete Reaction in Gemeinschaft mit der Reaction gegen alkalische Kupferlösung darauf hin, dass auch in dem Glycerinäther derartige Gruppen vorhanden sind, und nimmt man den Umstand zu Hülfe, dass er wahrscheinlich nicht nach Art der ungesättigten Verbindungen, z. B. des sehr energisch sich mit Brom verbindenden Allylalkohols, Brom addirt, also wohl keine doppelte Kohlenstoffbindung enthält, so gelangt man zu der Vermuthung, dass die Constitution des Glycerinäthers I oder II sei, und dass derselbe der Aether des Acetols sein kann.

I



II



Die Vff. haben versucht, die Constitution des Glycerinäthers weiter durch Zersetzung desselben zu ergründen, doch bis jetzt nur mit theilweisem Erfolge; so ist es bis jetzt nicht gelungen, durch Erhitzen mit Essigsäure, Essigsäure und Salzsäure, Essigsäure-Anhydrid, Benzoësäure mit Salzsäure, die Essigsäure- oder Benzoësäureester des Acetols zu erhalten. Ebenso wenig wollte es bis jetzt gelingen, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ein greifbares Product ausser einem braunen Oele u. einem bei 165—170° siedenden (wohl unzersetzten) Glycerinäther zu bekommen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1946—50. 12. Sept. [17. Aug.] Göttingen.)

Hanriot und **Oeconomides**, Ueber den *Metaldehyd*. Der Metaldehyd ist unter den Polymeren des Aldehyds am wenigsten bekannt. Da die Vff. zufällig eine grössere Menge davon zur Verfügung hatten, so haben sie eine neue Untersuchung des Körpers unternommen. Der Metaldehyd ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aldehyd. Seine besten Lösungsmittel sind Chloroform und Benzol, besonders in der Wärme. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet der Metaldehyd keine Dissociation. Ein Krystall verliert an der Luft fast nichts an Gewicht. Im barometrischen Vacuum beobachteten die Vff. nach Verlauf einiger Stunden eine Depression von 1,2 mm, welches die Dampfspannung des Metaldehyds bei der betreffenden Temperatur zu sein scheint. Kekulé und Zincke fanden, dass der Metaldehyd bei 112—115° in geschlossenen Röhren vollständig in Aldehyd übergeht; die Vff. konnten die Erhitzung 40 Stunden lang auf 200° fortsetzen, ohne mehr als die Hälfte Aldehyd zu erhalten; 0,0572 g Metaldehyd wurden im barometrischen Vacuum auf 180° erhitzt; nach $7^1/_2$ Stunden blieben noch 0,01102; nach 15 Stunden 0,00877; nach 26 Stunden 0,007232. Hiernach ist der Einfluss des Druckes unverkennbar. Wenn man den Metaldehyd an freier Luft destillirt, so kann der gebildete Aldehyd entweichen und man kann in dieser Weise nach mehreren Destillationen eine vollständige Dissociation bewirken. Der Einfluss des Lösungsmittels erleichtert diese Dissociation. Es wurden 0,7505 g Metaldehyd in 72 ccm Chloroform gelöst, nach dem Abdampfen im Vacuum blieben noch 0,736 g Metaldehyd. Hiernach waren

0,0145 g dissociirt worden. Zwischen 40 und 60° erfolgt die Umwandlung weit rascher: 3,9538 g wurden in 93,3 ccm siedendem Chloroform gelöst und der langsamen Abkühlung überlassen. Es schieden sich zuerst Krystalle von Metaldehyd ab, welche nach Verlauf einiger Stunden verschwanden. Die völlig erkaltete Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdampfen im Vacuum einen Rückstand von 0,037 g Gewicht; demnach waren zwischen 40 und 60° 3,9168 g dissociirt worden. Um die Dampfdichte des Metaldehyds zu bestimmen, ist zu beachten, dass sein Dampf zum grösseren Theile aus Aldehyd und nur zum kleineren Theile aus Metaldehyd besteht. Durch Bestimmung der Menge des nicht umgewandelten Metaldehyds konnte die wahre Dampfdichte desselben berechnet werden. Es wurde dazu die DUMAS'sche Methode in folgender Ausführung benutzt: der mit Dampf gefüllte Ballon wurde gewogen, hiernach liess man Luft eintreten, evacuirte den Ballon, liess von neuem Luft eintreten, und so fort, bis das Gewicht sich nicht mehr änderte; auf diese Weise entfernte man allen Aldehyd, aber keinen Metaldehyd, welcher unter diesen Bedingungen nicht flüchtig ist. Auf diese Weise lässt sich das Gewicht des Metaldehyds, sowie das des Aldehyds bestimmen; berechnet man hieraus das von dem Aldehyd allein eingenommene Volum, so erhält man durch Differenz das Volum des Metaldehyddampfes. Zwei in dieser Weise ausgeführte Versuche ergaben 63,7 und 72,2. Auch nach der HOFMANN'schen Methode wurde die Dampfdichte bestimmt. Um die Menge des gebildeten Aldehyds zu finden, liess man den Apparat erkalten; sobald die äussere Temperatur noch über 20° war, musste aller Aldehyd in gasförmigem Zustande sein. Man notirte sein Volum, seinen Druck und seine Temperatur, woraus man sein Volum und sein Gewicht bei 180° berechnen konnte. Durch Differenz erhielt man Gewicht und Volum des Metaldehyddampfes. Auf diesem Wege wurden in vier Versuchen gefunden: 59,10; 59,85; 63,45 und 67,55. Hieraus darf man schliessen, dass der Metaldehyd der Formel $C_6H_{12}O_3$ entspricht, welche eine Dichte von 66 verlangt. — Die Vff. haben versucht, einige Derivate des Metaldehyds von derselben Condensation zu erhalten, ihre Versuche blieben aber gänzlich ohne Erfolg. Der Metaldehyd widersteht den meisten Reagentien und diejenigen, welche auf ihn einwirken, verwandeln ihn zuerst in Aldehyd. Durch Kali und Kupferlösung wird er selbst beim Sieden nicht angegriffen; ebenso sind Kaliumpermanganat, Dichromat und Schwefelsäure ohne Einwirkung. Durch Chlor wird er in gewöhnliches Chloral umgewandelt, selbst wenn man jede Temperaturerhöhung vermeidet. Ammoniakgas verbindet sich nicht mit dem Metaldehyd, derselbe wurde in einem Strome Ammoniakgas verflüchtigt und ein Gemenge von Aldehydammoniak und unangegriffenem Metaldehyd erhalten. (C. r. **93**. 463—65. [12.*] Sept.)

B. Tollens, Notiz über einige *Aldehyd- und Jodoformreactionen.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 1950—51. 12. Sept. [17. Aug.] Göttingen.)

Georges Lemoine, *Einwirkung des Lichtes auf Chloral.* Chloral wurde in einem Ballon, nachdem man denselben evacuirt und mit einem unter Quecksilber endigenden Gasableitungsrohre versehen hatte, der Sonne ausgesetzt, worauf sich bald Gas entwickelte, während der flüssige Körper sich mehr und mehr verdickte und schliesslich fest wurde. Das Gas war ein Gemenge von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff in nahezu gleichen Volumen. Der Vf. schliesst hieraus, dass das Licht die Umwandlung des gewöhnlichen Chlorals in unlösliches begünstigt; die hierdurch bewirkte Wärmeentwickelung würde dann die Ursache einer theilweisen Zersetzung der Flüssigkeit sein. Hier, wie in allen ähnlichen Fällen ist die Intensität des Lichtes auf den Fortschritt der Reaction von bedeutendem Einflusse. In schwachem Sonnenlichte entwickelte sich fast gar kein Gas, an hellen Sommertagen hingegen, wenn der Himmel ganz klar und die Luft sehr rein war, sehr viel. In einigen auf einander folgenden Julitagen erhielt man aus 15 g Chloral in 14 Stunden 89 ccm und an einem anderen Tage in $2^1/_2$ Stunden sogar 65 ccm. Als der Versuch in geschlossenen Röhren vorgenommen wurde, fand eine sehr heftige Explosion statt. (Bull. Par. **36**. 194. [20.*] Sept. [22.* Juli.] Paris, Soc. Chim.)

C. Pape, Ueber *Siliciumpropylverbindungen.* Durch Einwirkung von Zinkpropyl auf Siliciumchloroform (dargestellt nach BUFF und WÖHLER durch Erhitzen von krystallisirtem Silicium in trocknem HCl-Gas) erhielt Vf. die beiden Verbindungen $SiH(C_3H_7)_3$ und $Si(C_3H_7)_4$, und ausserdem wurde noch eine beträchtliche Menge einer sehr hoch siedenden Verbindung erhalten, die noch nicht näher untersucht ist. Davon wurden Derivate dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1872—76. 12. Sept. [15. Aug.] Kiel.)

A. Ladenburg, Die *Alkamine.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 1876—80. 12. Sept. [15. Aug.]; C.-B. 1881. 620.)

Rob. Behrend, *Einwirkung von Sulfurylchlorid auf salzsaures Dimethylamin.* Hierbei entsteht ein Sulfonchlorid, $SO_2.N(CH_3)_2.Cl$, welches sich mit 2 Mol. Dimethylamin id das Tetramethylsulfamid, $SO_2(N[CH_3]_2)_2$, umsetzt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1810—12. 12. Sept. [2. Aug.] Leipzig.)

R. T. Plimpton, Ueber die *Einwirkung von tertiären Aminen auf* Acetylendibromür.

Das Acetylendibromür addirt sich nicht mit den tertiären Aminen; mit Trimethylamin giebt es Tetramethylammoniumbromür und mit Triäthylamin Triäthylaminhydrobromür, sowie Teträthylammoniumbromid. Beide Reactionen sind nicht glatt verlaufend. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1812—14. 12. Sept. [22. Juli.] London.)

A. Lipp, Ueber ein *Hydramid der Fettreihe (Triisobutylidendiamin).* Dasselbe hat die Formel $(C_4H_8)_3N_2$ und entsteht bei der trocknen Destillation von Oxyheptaisobutylidenamin. Durch Addition von 2 Mol. Cyanwasserstoff wurde ein Diimidodinitril erhalten, welches mit Salzsäure eine zweifach salzsaure Verbindung giebt, die durch Wasser in salzsaures Amidoisovaleronitril und Isobutylaldehyd zersetzt wird. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1746—50. 12. Sept. [22. Juli.] München, Erlenmeyer's Labor.)

E. Reboul, *Einwirkung des Triäthylamins auf Epichlorhydrin. Verbindungen des Oxallyltriäthylammoniums.* Das Epichlorhydrin, $\underbrace{CH_2-CH}_{O}-CH_2Cl$, welches die Gruppe CH_2Cl enthält, muss sich gemäss den von dem Vf. früher ausgesprochenen und durch Versuche bestätigten Ansichten gegenüber dem Triäthylamin wie ein Haloïdäther eines primären Alkohols verhalten, d. h. es muss ein quaternäres, sauerstoffhaltiges Ammoniumchlorid von der Formel $ClN\left[\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_2-\underbrace{CH-CH_2}_{O}\end{matrix}\right]$ liefern, welches seinen Sauerstoff nicht, wie die durch Einwirkung tertiärer Ammoniake auf die Glykolmonochlorhydrine entstehenden, in Form von Hydroxyl enthält. Dies ist in der That der Fall.

Epichlorhydrin und Triäthylamin, zu gleichen Volumen mit einander vermengt, wirken schon unterhalb 100° auf einander ein. Die klare, in einer Röhre eingeschlossene Flüssigkeit trübt sich bereits unterhalb des Siedepunktes des Wassers. Es scheidet sich allmälig eine ölige, gelbliche Schicht aus, deren Volum mit der Zeit zunimmt. Nach achtstündiger Erhitzung ist diese Schicht sehr dick geworden und erscheint im durchfallenden Lichte röthlich, im auffallenden grünlich. Sie bildet etwa $^3/_4$ der ganzen Masse. Dieser Syrup giebt keine Spur von Krystallisation, wenn man ihn auf —20° abkühlt. Er bewahrt seine Transparenz und krystallisirt ebenso wenig im Vacuum über Schwefelsäure. Durch warmes Wasser wird er rasch gelöst und hinterlässt als Rückstand eine geringe Menge eines braunrothen Oeles, welches stark nach Epichlorhydrin riecht. Wenn man es filtrirt, im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eindampft und dann im Vacuum über Schwefelsäure mehrere Tage stehen lässt, so zeigt sich ebenfalls keine Krystallisation. Die Verbindung ist das Oxallyltriäthylammoniumchlorid, dessen Formel oben bereits gegeben wurde. Vf. hat das Platinsalz desselben dargestellt, welches entsteht, wenn man die Lösung des Chlorids unter Zusatz von Platinchlorid eindampft und abkühlen lässt. Durch Auflösen in siedendem Wasser und Umkrystallisiren kann es gereinigt werden, besser aber durch Fällung mit absolutem Alkohol. Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird das Oxallyltriäthylammoniumchlorid in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam und in der Wärme rasch zersetzt. Die alkalische filtrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen im Wasserbade und im Vacuum einen stark gefärbten unkrystallisirbaren Syrup, welcher Chlorcalciumlösung fällt, aus der Luft rasch Kohlensäure anzieht und die Säuren nach Art der quaternären Ammoniumhydrate neutralisirt. So wurde das Sulfat und das Nitrat gewonnen. (C. r. **93**. 421—24. [29.*] Aug.)

Ludw. Roser, *Synthese von Ketonsäuren.* Ueber die *Paratoluylcarbonsäure.* Die Säure wurde nach der vom Vf. bereits früher (S. 405) angegebenen Methode durch Einwirkung von Chloroxalsäureamyläther auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten. Die Reaction ihrer Darstellung verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH_3 + \left\langle\begin{matrix}CO-Cl\\ COOC_5H_{11}\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\ CO-COOC_5H_{11}\end{matrix}\right. + HCl.$$

Mittels der gleichen Reaction erhielt man aus Essigsäure eine der Brenztraubensäure ähnliche Ketonsäure von der Formel $COOH-CH_2-CO-COOH$. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1750—52. 12. Sept. [22. Juli.] Stuttgart.)

Heinr. Goldschmidt, Ueber *Glyoxalin.* Aus Glyoxalin, $C_3H_4N_2$ (nach der Methode von Wyss aus Glyoxal und Ammoniak dargestellt), und Jodmethyl wurde die Base $C_3H_3(CH_3)N_2$ erhalten, welche demnach die Zusammensetzung des Methylglyoxalins hat; *sie stimmt* aber in allen physikalischen Eigenschaften mit dem von Wallach beschriebenen *Oxalmethylin*, $C_4H_6N_2$, überein und ist vielleicht damit identisch, obwohl der Vf.

die aus beiden entstehenden Platindoppelchloride für nicht identisch gefunden hat. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1444—48. 12. Sept. [12. Aug.] Zürich.)

E. Erlenmeyer, Ueber *Amido- und Imidoisocapronitril.* Beide entstehen neben einander durch Einwirkung von Blausäure auf Isoamylaldehydammoniak. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1868. 12. Sept. [13. Aug.] München.)

Ad. Claus, Zur *Kenntniss des Dichinolins.* Salzsaures Chinolin giebt beim Erhitzen mit Anilin ohne Entwickelung von Ammoniak eine feste krystallinische Base (Ber. Chem. Ges. **14.** 82), welche nach neueren Untersuchungen, die Vf. in Gemeinschaft mit H. du Mesnil ausgeführt hat, nichts anderes ist, als das von Williams durch Einwirkung von Natrium auf Chinolin erhaltene Dichinolin. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1939—42. 12. Sept. [16. Aug.] Freiburg.)

A. Schlosser und **Zd. H. Skraup,** *Synthetische Versuche in der Chinolinreihe.* II. Mittheilung. In dieser Untersuchung wird gezeigt, dass die von Skraup veröffentlichte Methode zur Darstellung des Chinolins auch zur Synthese von Chinolincarbonsäuren anwendbar ist, wenn statt Nitrobenzol und Anilin die verschiedenen Nitro- und Amidobenzoësäuren in Reaction treten. Es wurden so drei in ihren Eigenschaften scharf unterschiedene Carbonsäuren gewonnen, die allgemein Chinolinbenzcarbonsäuren genannt werden, um anzudeuten, dass deren Carboxylgruppe im Benzolringe sitzt und sie dadurch von den bisher gekannten Chinolincarbonsäuren, die im Pyridinkerne substituirt sind, zu unterscheiden. Von jeder der drei Säuren wird eine Anzahl Salze beschrieben, schliesslich der Nachweis geführt, dass die von Skraup ausgesprochene Ansicht, dass bei der Synthese der verschiedenen Chinolinabkömmlinge thatsächlich das Zusammenwirken eines Nitrokörpers mit einem Amidoderivate stattfindet, richtig ist. (Wien. Anz. 1881. 174. [7.*] Juli. Wien, Lieben's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 518—39.)

H. Weidel, Zur Kenntniss der *Dichinoline.* Der Vf. zeigt, dass durch Behandlung von Chinolin mit Natrium ein nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zusammengesetzter Körper entsteht, welchen er α-Dichinolin nennt und von dem er eine Reihe von Salzen untersucht hat. Das α-Dichinolin verbindet sich mit einem Molekül Jodmethyl. Die Oxydationsversuche lieferten ein negatives Resultat. Durch Behandlung mit Schwefelsäure wird aus dem Dichinolin eine nach der Formel $C_{18}H_{10}(SHO_3)_2N_2$ zusammengesetzte Sulfosäure erhalten, deren Kalisalz mit Aetzkali geschmolzen, einen phenolartigen basischen Körper liefert. Das Chinolin aus Cinchoninsäure giebt wie das synthetische bei der Behandlung mit Natrium dasselbe α-Dichinolin. Bei der Darstellung des Chinolins aus Cinchoninsäure entsteht als Nebenproduct ein krystallinischer Körper, der bereits von Königs beobachtet wurde. Derselbe ist auch nach der Formel $C_{18}H_{12}N_2$ zusammengesetzt und dürfte mit dem von Japp und Graham durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chinolin dargestellten Dichinolylin, dessen Namen zweckmässiger wohl in β-Dichinolin umgewandelt werden könnte, identisch sein. (Wien. Anz. 1881. 173. [7.*] Juli. Wien, Barth's Lab.; Monatsh. f. Chem. **2.** 491—507.)

B. Rathke, Ueber *Derivate und Constitution des Schwefelharnstoffes.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1774—80. 12. Sept. [27. Juli.])

Watson Smith, Ueber die Natur *gewisser flüchtiger Producte im rohen Steinkohlentheerbenzin.* (Chem. N. **44.** 138—40. 16. Sept.)

H. Hübner, Ueber *Anhydroverbindungen.* Zusammenfassender und ausführlicher Bericht über eine Reihe von Untersuchungen, welche der Vf. in einer längeren Reihe von Jahren in Gemeinschaft mit verschiedenen anderen Chemikern ausgeführt und worüber bereits eine grössere Zahl kürzerer Mittheilungen vorliegen. (Lieb. Ann. **208.** 278—332. Mitte Aug.; wird fortgesetzt.)

Ferd. Tiemann und **Paul Koppe,** Zur *Kenntniss der Bestandtheile des Holztheeres.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2005—14. 12. Sept.)

Ad. Liebmann, *Synthese der homologen Phenole.* Durch Einwirkung von Phenol und Isobutylalkohol auf geschmolzenes Zinkchlorid am Rückflusskühler wurde Butylphenol, $C_6H_4(C_4H_9)OH$, erhalten, welches wahrscheinlich identisch mit dem von Studer (S. 632) durch Diazotirung des Butylanilins gewonnenen ist. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1842—44. 12. Sept. [12. Aug.] Bonn.)

Peter Griess, Neue Untersuchungen über *Diazoverbindungen.* VII. Ueber die Verbindungen der Diazobenzoësäure und anderer aromatischer Diazosäuren mit Phenolen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2032—42. 12. Sept. [27. Aug.])

W. Fossek, Ueber *Condensationsproducte des Isobutyraldehydes.* Der Vf. stellte nach dem von Lieben und Zeisel bei der Darstellung des Crotonaldehydes aus Acetaldehyd angewandten Verfahren Condensationsproducte des Isobutyraldehyds dar, welche er untersuchte. Gleiche Volume Isobutyraldehyd und Natriumacetatlösung in Röhren eingeschlossen, wurden durch 60 bis 70 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dieser Zeit zeigte die Aldehydschicht eine merkliche Volumcontraction und gelbliche Färbung.

Unter dem Einflusse des Natriumacetates waren zwei Producte entstanden, die sich durch Destillation mit Wasserdampf trennen liessen. Aus dem mit Wasserdampf übergegangenen Theile liess sich durch fractionirte Destillation von dem unverändert gebliebenen Aldehyd ein bei 149—151° übergehender farbloser und angenehm esterartig riechender Körper abscheiden, dem die Formel $C_8H_{14}O$ zukommt. Durch die Fähigkeit, mit Natriumdisulfid eine krystallinische Verbindung zu geben und ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, dann durch die weitere Eigenschaft, 2 Br zu addiren, charakterisirt er sich dem Crotonaldehyd analog als ein ungesättigter Aldehyd. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat gab er Essigsäure und Isobuttersäure. Bei der Oxydation mit Luft konnte die Entstehung von Essigsäure und einer der Formel $C_8H_{14}O_2$ entsprechenden Säure constatirt werden.

Das zweite, mit Wasserdampf nicht flüchtige Product zersetzt sich bei der Destillation unter Luftdruck und musste daher im Vacuum ausfractionirt werden. Es stellt ein unter einem Drucke von 18 mm bei 136—138° siedendes, wenig riechendes Oel dar, welches nach Elementaranalyse und Dampfdichte als eine dimolekulare polymere Modification des Isobutyraldehyds angesehen werden muss. Brom addirt es nicht. Mit Natriumdisulfitlösung giebt es eine krystallinische Verbindung und reducirt ammoniakalisches Silbernitrat. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gab es nur Isobuttersäure. (Wien. Anz. 1881. 196. [21.*] Juli. Wien, Lieben's Labor.; Monatsh. für Chem. **2.** 614—25.)

E. Erlenmeyer, Ueber *substituirte Guanidine.* Es wurden zwei verschiedene Dimethylguanidine dargestellt, das eine, unsymmetrische, durch Einwirkung von Dimethylammoniumchlorür auf Cyanamid, das andere, symmetrische, durch Einwirkung von Monomethylamin auf Jodcyan. Von den entsprechenden Diäthylverbindungen konnte bis jetzt nur die unsymmetrische erhalten werden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1868—69. 12. Sept. [13. Aug.] München.)

E. Sarauw, Ueber *Chinon* und einige Derivate desselben. 1. Chinon und concentrirte Salzsäure liefern zunächst Chinhydron, welches schliesslich in Monochlorhydrochinon übergeht. Wird Chinon mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zusammengebracht, so entsteht gleichfalls Chinhydron, später Monobromhydrochinon, sowie auch etwas Dibromhydrochinon. Wie schon bekannt, geht das Chinon durch Jodwasserstoffsäure in Hydrochinon über. Die eben angeführten Daten zeigen, dass das Chinon auf Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure gleichartig, bezüglich oxydirend wirkt. Die Reaction von Chinon und concentrirter Jodwasserstoffsäure (Bildung von Hydrochinon) lässt sich nicht in anderer Weise interpretiren; ebenso kann die Bildung von Chinhydron aus Chinon durch Chlor- oder Bromwasserstoffsäure ohne eine gleichzeitige Abspaltung von Chlor oder Brom nicht wohl gedacht werden; sie ist also gleichfalls auf die oxydirende Wirkung des Chinons zurückzuführen.

2. Die gebromten Hydrochinone entstehen insgesammt mit grösster Leichtigkeit bei Einwirkung der im Sinne der folgenden Gleichung genommenen Brommengen auf Hydrochinon:

$$C_6H_4(OH)_2 + Br = HBr + C_6H_3Br(OH)_2$$

Monobromhydrochinon.

$$C_6H_4(OH)_2 + 2Br_2 = 2\,HBr + C_6H_2Br_2(OH)_2$$

Dibromhydrochinon.

$$C_6H_4(OH)_2 + 3Br_2 = 3\,HBr + C_6HBr_3(OH)_2$$

Tribromhydrochinon.

$$C_6H_4(OH)_2 + 4Br_2 = 4\,HBr + C_6Br_4(OH)_2$$

Tetrabromhydrochinon.

Man erhält ferner das Di-, Tri- und Tetrabromhydrochinon bei der Wechselwirkung von Brom und Chinon, wie folgt:

$$C_6H_4O_2 + Br_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$$
$$C_6H_4O_2 + 2Br_2 = HBr + C_6HBr_3(OH)_2$$
$$C_6H_4O_2 + 3Br_2 = 2\,HBr + C_6Br_4(OH)_2.$$

Es sei noch erwähnt, dass die Ingredienzien immer in Lösung zusammengebracht wurden (gewöhnlich Eisessiglösung); ferner, dass bei den zwei Darstellungsmethoden für das Tribromhydrochinon (aus Hydrochinon und Chinon) neben der Tribromverbindung

stets auch Tetrabromhydrochinon entstand. Mono- und Dibromhydrochinon werden, wie schon erwähnt, auch noch bei der Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure auf Chinon erhalten. Ein isomeres Dibromhydrochinon von der Formel $C_6H_3Br(OH)OBr$ entsteht, wenn die nach folgender Gleichung berechnete Menge Brom auf Chinon in Eisessig- oder Chloroformlösung wirken gelassen wird:

$$C_6H_4O_2 + Br_2 = C_6H_3Br(OH)OBr.$$

Dieses Dibromhydrochinon muss jedoch sofort nach Vermischen der Ingredienzien isolirt werden, da es sonst allmälig in die normale Dibromhydrochinonverbindung $C_6H_2Br_2(OH)_2$ übergeht. Auch schon durch viel Wasser zerfällt der isomere Dibromkörper, wobei Bromwasserstoff und Monobromchinon sich bilden.

3. Werden die Lösungen der gebromten Hydrochinone mit Wasserstoff entziehenden Substanzen, z. B. Eisenchlorid, vermischt, so entstehen immer die entsprechenden gebromten Chinone.

4. Auf concentrirte Bromwasserstoffsäure wirken auch die gebromten Chinone wie Oxydationsmittel; dieses folgt am deutlichsten aus dem Verhalten des Di- und Tetrabromchinons zu concentrirter Bromwasserstoffsäure; im ersten Falle erhält man schliesslich Tri- und Tetrabromhydrochinon, im zweiten Falle hingegen neben freiem Brom Tetrabromhydrochinon. Bei der Einwirkung von conc. Bromwasserstoffsäure auf Monobromchinon entsteht Dibromhydrochinon; Tribromchinon liefert unter den gleichen Bedingungen neben Spuren von Tribromhydrochinon Tetrabromhydrochinon.

Wie das Bromanil verhält sich zur concentrirten Bromwasserstoffsäure auch das Chloranil. Durch concentrirte Salzsäure gehen Chlor- und Bromanil ebenfalls in die entsprechenden Hydrochinone über, jedoch weit schwieriger.

5. Durch Alkalilauge wird nicht nur das Bromanil, sondern ebenso das Di- und Tribromchinon unter Bildung von Bromanilsäuresalz angegriffen; die Di- und Tribromverbindungen liefern zugleich die ihnen entsprechenden Hydrochinone. Die Umsetzung von Monobromchinon mit Alkalien war nicht genau festzustellen. (Lieb. Ann. **209.** 93—131. Anf. Sept.)

A. Breuer und **Th. Zincke,** Ueber das *Verhalten des Oxychinons,* $C_{16}H_9(OH)O_2$, bei der Oxydation. Das aus dem Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$ (**80.** 294) darstellbare Oxychinon giebt bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium, sowie mit Chromsäuremischung Benzoësäure, und daneben Phtalsäure; in alkalischer Lösung verläuft die Oxydation rascher und man erhält die erforderliche Menge Benzoësäure, aber keine Phtalsäure, sondern eine andere Säure, die zu der Phtalsäure in naher Beziehung stehen muss. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1896—99. 12. Sept. [15. Aug.] Marburg.)

Kleine Mittheilungen.

Verfahren und Apparat zur Darstellung von Eupittonsäure aus Holztheer, von Chr. Timmermann und Rich. Graetzel. (D. P.) Der Theil des Holztheeröles, welcher schwerer ist als Wasser, wird mit 25 p. c. Alkali in Form einer 6—10 procentigen Lösung erwärmt. Nach Abheben der indifferenten Oele und Filtriren der alkalischen Lösung wird diese noch warm mit 25 p. c. (in Bezug auf die angewendete Lauge) Kochsalz versetzt. Es scheidet sich dann der Pyrogallussäuredimethyläther und Methylpyrogallussäuredimethyläther krystallinisch aus. Nach dem Auspressen wird der Niederschlag wieder in Wasser gelöst und zur Trockne verdampft. Die Masse wird dann auf Trockenhorden ausgebreitet, bei 30—40° längere Zeit hindurch getrocknet und pulverisirt. Das Pulver wird in einer offenen Schale auf 160—220° erhitzt, wobei durch ein Rührwerk reichlicher Luftzutritt bewirkt wird, bis die Masse blau geworden ist. Oder das Pulver kommt in eine Trommel, die in einem Feuerungsabzuge, wo eine Temperatur von 160—220° herrscht, sich dreht. Die Rauchgase müssen durch die Drahtgitterböden der Trommel streichen. — Aus der blauen Masse wird dann das eupittonsaure Alkali durch Wasser gelöst. Aus der filtrirten Lösung wird die Eupittonsäure mittels Salzsäure gefällt. Durch wiederholtes Lösen, Aussalzen des Natronsalzes und Fällen wird dieselbe gereinigt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1424—25. 27. Juni.)

Patente: A. Baeyer, München. *Darstellung von künstlichem Indigblau und verwandter Farbstoffe aus o-Nitrozimmtsäure, deren Homologen und Substitutionsproducten.* Aus o-Nitrozimmtsäure oder deren Homologen und Substitutionsproducten werden o-Nitrophenylpropiolsäure, deren Homologe oder Substitutionsproducte dargestellt, dieselben werden in kalter concentrirter Schwefe

säure gelöst und mit Eisenvitriol versetzt. Bei dieser Reaction werden infolge der reducirenden Wirkung des Eisenvitriols Indigblau oder Homologe und Substitutionsproducte desselben nach folgender Gleichung gebildet:

$$2\,C_9H_5NO_4 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,CO_2 + O_2.$$

In analoger Weise entsteht aus o-Nitrozimmtsäure ein blauer Farbstoff, welcher mit dem Indigo verwandt ist, indem diese Säure, ein Salz oder ein Aether derselben mit Schwefelsäure von 66° B. übergossen wird und damit entweder in der Kälte oder bei ca. 50° einige Stunden stehen bleibt. Auf Wasserzusatz fällt der Farbstoff in blauen Flocken aus, welche zur Reinigung mit Wasser gewaschen werden. (D. P. 12601. 18. Juni 1880 und zweites Zusatz-Patent 11857 vom 19. März 1880.) — G. Neilson Tucker, London. Neuerungen in dem Verfahren, *Ammoniak und seine Salze herzustellen*, sowie in den dazu gebrauchten Apparaten. Coaks oder Holzkohle wird mit einer warmen Borsäurelösung und einer äquivalenten Menge Alkali gelöst, dann mit den Carbonaten alkalischer Erden oder mit den Oxyden von Mangan, Antimon, Eisen, titanhaltigem Eisen oder mit Kieselsäure oder mit Borverbindungen gemischt und das Gemenge zur Rothgluth erhitzt, wobei man stickstoffhaltige Luft einströmen lässt. Der Stickstoff soll sich mit dem reducirten Bor verbinden und der Borstickstoff wird dann durch Wasserdampf zersetzt. Es ist aussderem eine Beschreibung der dazu nöthigen Apparate gegeben. (D. P. 13392 vom 25. April 1880.) — B. Thümmler und F. E. Seidel, Dresden. *Neuerungen in der Behandlung der Pflanzenfaser, zum Zweck dieselbe spinnfähig zu machen.* Behandlung der Stengel mit Wasserdämpfen, dann Kalkmilch, Aetznatron, Chlorkalk oder Magnesiumhypochlorit. (D. P. 11729 vom 21. Jan. 1880.)

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 44. **Chemisches Central-Blatt.** 2. Novbr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

4. Organische Chemie.

Ferd. Tiemann und **W. H. Max Müller,** Ueber *Abkömmlinge des Hydrochinons.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1985—99. 12. Sept. [25. Juli.])

Ferd. Tiemann und **F. Streng,** Ueber die *Constitution des Orcins.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1999—2005. 12. Sept.)

K. Birnbaum und **Gregor Lurie,** Ueber einen *Phenylen-Kohlensäureäther.* Bei der Einwirkung von Resorcin auf Harnstoff, resp. Cyanursäure (**80.** 689) wurde ein Körper von der Zusammensetzung $C_7H_4O_3$ erhalten, welcher sich bei näherer Untersuchung als ein Phenylen-Kohlensäureäther, $C_6H_4<^{O}_{O}>CO$, und zwar identisch mit dem durch Einwirkung von Resorcin auf Phosgen entstehenden erwies. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1753 bis 1755. 12. Sept. [23. Juli.] Carlsruhe.)

C. L. Reimer, Ueber die *Einwirkung von Brom auf Benzylcyanid.* Vf. giebt die Resultate eines genaueren Studiums der früher (**80.** 311) beschriebenen Reactionen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1797—1802. 12. Sept. [28. Juli.] Leiden.)

H. Freiherr v. Pechmann, *Condensation der o-Benzoylbenzoësäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.* Diese Reaction findet bei Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von Diphenylphtalid und dessen Homologen statt: Phenyltolylphtalid und Ditolylphtalid. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1865—67. 12. Sept. [13. Aug.] München.)

H. Freiherr v. Pechmann, Ueber die *Verbindungen der o-Benzoylbenzoësäure mit Phenolen.* Analog constituirte Verbindungen wie die in der ersten Mittheilung (**80.** 692) genannten, entstehen durch Einführung anderer Phenole in die Benzoylbenzoësäure. Es wurden dargestellt und genauer untersucht: die Condensationsproducte aus Resorcin und Pyrogallol und deren Derivate: Benzolresorcinphtaleïn, dessen Diacetyläther und Dibromsubstitutionsproducte; Dioxytriphenylmethancarbonsäure, Benzolresorcinphtaleïnanhydrid, Benzolpyrogallolphtaleïn, dessen Triacetyläther und die Trioxytriphenylmethancarbonsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1859—65. 12. Sept. [13. Aug.] München.)

Rudolph Fittig, *Zur Kenntniss der bei den Synthesen nach Perkin stattfindenden Reaction.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1824—26. 12. Sept. [7. Aug.] Strassburg.)

W. H. Perkin, Ueber die *isomeren Säuren,* welche aus *Cumarin* und den Aethern des Salicylaldehyds erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. **39.** 409—52. Aug. London, Chem. Soc.; C.-Bl. 1881. 551.)

Ferd. Tiemann und **Paul Koppe,** Ueber die *Darstellung von Protocatechualdehyd* aus Brenzcatechin, sowie einige *Derivate des Guajacols und Kreosols.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2015—28. 12. Sept.)

Ferd. Tiemann, Ueber die *Darstellung von Amidosäuren* aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1957—66. 12. Sept. [25. Juli.] Berlin.)

Ferd. Tiemann und **L. Friedländer,** Ueber die aus den Cyanhydrinen des aldehyds, des Acetons und des Diäthylketons darstellbaren *Amidosäuren.* (Ber Ges. **14.** 1967—76. 12. Sept.)

Ferd. Tiemann und **K. Köhler**, Ueber die aus dem Anisaldehyd und dem Acetophenon darstellbaren *Amidosäuren*. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1976—82. 12. Sept.)

Ferd. Tiemann und **R. Piest**, Ueber *Phenylsarkosin*, C_6H_5—CH(NHCH$_3$)—COOH. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1982—84. 12. Sept.)

Ferd. Tiemann, *Schlussbemerkungen zu den vorstehenden drei Mittheilungen*. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1985. 12. Sept.)

Th. Curtius, Ueber die *Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glykokollsilber*. Hierbei entstehen drei stickstoffhaltige, sehr charakteristisch von einander verschiedene Säuren, eine α-Säure, $C_9H_9NO_3$, welche mit der aus dem thierischen Organismus abgeschiedenen Hippursäure in jeder Beziehung identisch ist, und eine β-Säure, $C_{11}H_{12}N_2O_4$, Schmelzp. 206,5°, welche in rhombischen, seideglänzenden Blättchen krystallisirt und sich beim Kochen mit Salzsäure unter Aufnahme von $2H_2O$ quantitativ in 1 Mol. Benzoësäure und 2 Mol. Glykokoll spaltet, weshalb sie Vf. Hippurylglykokoll nennt, und endlich eine γ-Säure, $C_{10}H_{12}N_2O_4$, welche mikroskopische, strahlenförmig gruppirte Nadeln bildet und sich beim Kochen mit Salzsäure ebenfalls in Benzoësäure und Glykokoll spaltet; neben letzterem scheidet sich in der salzsauren Lösung eine sehr charakteristisch in kleinen Sternen krystallisirende, in Wasser lösliche Substanz aus, deren Isolirung noch nicht gelungen ist. (Journ. prakt. Chem. **24**. 239—40. Ende Aug. Leipzig, Kolbe's Labor.)

Gonrad Laar, Ueber *Azophenyldiparasulfonsäure*. Diese Säure ist, wie der Verf. durch nähere Untersuchung ihrer Salze und Derivate festgestellt hat, identisch mit der von Limpricht (Heinzelmann und Moser) erhaltenen α-Azobenzoldisulfonsäure; dagegen stimmt die von Janovsky (und Weigl) dargestellte Säure weder mit dieser, noch mit der isomeren β-Säure überein. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1928—34. 12. Sept. [15. Aug.] Bonn.)

C. Etti, Ueber das *Lävulin in der Eichenrinde*. Entfernt man aus einem weingeistigen Auszuge der Eichenrinde 1. durch Ausziehen mit Aether Gallussäure, ein amorphes, grünlichbraunes Terpenharz, einen amorphen Bitterstoff und etwas von der vorhandenen Ellagsäure, 2. durch oftmaliges Ausschütteln mit Essigäther die Gerbsäure und 3. nach dem Abdampfen durch Abfiltriren den grössten Theil des in Wasser wenig löslichen Phlobaphens, so erhält man ein Filtrat, aus welchem, nachdem durch Erwärmen desselben mit reinem Bleicarbonat der noch gelöste Gerbstoff als unlösliche Bleiverbindung vollständig beseitigt ist, folgende Substanzen gewonnen werden können: *Quercit*, *Lävulin*, geringe Mengen eines nicht krystallisirbaren syrupartigen, durch Aetzkalk fällbaren, bei gewöhnlicher Temperatur reducirungsfähigen, süss schmeckenden Zuckers und eines in Weingeist schwer, in Wasser leicht löslichen, rothen, amorphen Farbstoffes. Nachdem Quercit durch Fällen mit Bleiessig entfernt war, konnte aus dem rückständigen Syrup niemals selbst nach ungefähr ein Jahr langem und zeitweiligem Stehen bei —8° C. ein krystallinischer Körper aufgefunden werden. Das Vorkommen des Lävulins in der Eichenrinde scheint die alleinige Ursache gewesen zu sein, dass diejenigen Zucker finden konnten, welche den Gerbstoff zum Zwecke seiner Darstellung aus einem Auszuge der Eichenrinde mit Bleiacetat fällten und ihn im bleifreien Zustande in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure behandelten. Somit ist die Bereitung einer von Lävulin und Quercit freien Gerbsäure aus der Eichenrinde die erste und unumgänglichste Bedingung, um entscheiden zu können, ob sie zu den Glykosiden zu rechnen sei. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1826 bis 1828. 12. Sept. [8. Aug.] Ischl.)

F. Strohmer, Ueber das *Vorkommen von Ellagsäure in der Fichtenrinde*. In der Stammrinde von Abies excelsa DC hat Vf. neben der Fichtenrindengerbsäure, mit deren Untersuchung er beschäftigt ist (ebenso wie Etti in der Eichenrinde neben Eichenrindengerbsäure) Ellagsäure gefunden. Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O$. Gallussäure konnte nicht nachgewiesen werden, man muss daher annehmen, dass die Ellagsäure präexistirend in der Rinde vorhanden war. (Monatsh. f. Chem. **2**. 539—40. [23.*] Juni. Wien.)

O. Doebner und **G. Weiss**, Zur Kenntniss des *Benzoanilins*. Von diesem Körper (**80**. 423) haben die Vff. folgende Verbindungen und Derivate dargestellt: das Sulfat, das Platindoppelchlorid, das Jodmethylat des Benzodimethylanilins, das Acetbenzoanilin, das Benzoylbenzoanilin, das Benzophenylisonitril, das Benzophenylurethan und den Benzophenylsulfoharnstoff. Sie haben das Benzoanilin ferner durch Einwirkung von salpetriger Säure in Benzophenol umgewandelt und durch Einwirkung von schmelzendem Chlorzink daraus einen Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_9N$ erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1836—42. 12. Sept.)

H. Wichelhaus, Zur *Kenntniss des Farbstoffes aus Dimethylanilin und Chloranil*. Dieser blauviolette Farbstoff (Patent von Meister, Lucius und Brüning) giebt bei der *Reduction* mit Zinn und Salzsäure eine Base von der Formel $C_{16}H_{20}N_2$, von welcher das *Platindoppelchlorid* dargestellt wurde. Dieselbe lässt sich am einfachsten als ein Con-

lensationsproduct des Dimethylanilins auffassen: $2C_6H_5N(CH_3)_2-H_2 = C_{16}H_{20}N_2$. Das weitere Verhalten der Base macht es wahrscheinlich, dass ein vierfach methylirter Körper, $C_{12}H_8(CH_3)_4N_2$, vorliegt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1952—54. 12. Sept. [19. Aug.] Berlin.)

E. Erlenmeyer, Ueber einige *Zimmtsäurederivate.* Phenyl-β-Chlorpropionsäure, Phenyldichlorpropionsäure, Phenylvinyläther und p-Nitrophenylglycidsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1867—68. 12. Sept. [13. Aug.] München.)

Paul Friedländer und **Herm. Ostermeier,** Ueber das *Carbostyril.* Das Carbostyril hat schwach saure Eigenschaften. Es verbindet sich mit Alkalien. Es hat die Formel $(C_9H_6NO_2)_2Ba$. Mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung erhitzt, giebt es Aethylcarbostyril, $C_9H_6NOC_2H_5$. Das Oxycarbostyril, welches bei der Darstellung des Carbostyrils neben diesem auftritt, zeigt grosse Aehnlichkeit mit demselben. Es ist eine starke einbasische Säure. Sein Barytsalz hat die Formel $(C_9H_6NO_3)_2Ba$. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf sein Kaliumsalz entsteht Aethyloxycarbostyril. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht o-Nitrobenzoësäure; das Carbostyril dagegen liefert unter gleichen Bedingungen eine Substanz, die sich in jeder Hinsicht wie Isatin verhält. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1916—21. 12. Sept. [15. Aug.] München.)

N. Wolf, Ueber *Benzoyl- und Benzylderivate des Diphenyls.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2031—32. 12. Sept. [11. Aug.] Genf.)

Emil Fischer und **Otto Fischer,** *Darstellung des Triphenylmethans.* Die Vff. weisen zuvörderst darauf hin, dass das von Schwarz (S. 634) beschriebene, angeblich neue Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethan aus Chloroform mit Hülfe von Aluminiumchlorid bereits von Friedel und Crafts als ein treffendes Beispiel für die allgemeine Anwendbarkeit ihrer Synthesen angegeben worden ist. Auch die nachfolgende, von Schwarz gegebene Beschreibung der Triphenylmethanderivate bringt fast nur bekannte Dinge, worauf die Vff. näher eingehen. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1942—44. 12. Sept. [16. Aug.] München.)

C. L. Reimer, Ueber *zwei isomere Dibenzyldicarbonsäuren.* Das früher (**80.** 311) beschriebene Stilbendicarbonsäureanhydrid giebt durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff die von Franchimont durch Einwirkung von Cyankalium auf Phenylbromessigäther erhaltene Dibenzyldicarbonsäure (Diphenylbernsteinsäure) und daneben noch eine zweite Säure, welche mit jener isomer ist. Vf. hat die Aether und die Nitroderivate derselben dargestellt; er beschreibt ferner die Ueberführung beider Säuren ineinander, ihr Verhalten beim Erhitzen mit Kalk und gegen Oxydationsmittel, sowie gegen Schwefelsäure; sodann die Producte der Verseifung von Dicyandibenzyl und schliesslich die Constitution der Dibenzyldicarbonsäuren. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1802—8. 12. Sept. [28. Juli.] Leiden.)

Adolf Baeyer, Ueber die Verbindungen der *Indigogruppe.* Vf. beschreibt folgende Verbindungen, die er bei einem weiteren Studium der o-Nitrophenylpropiolsäure erhalten hat, indem er sich eine ausführlichere Darstellung der Untersuchungen vorbehält: Isatogensäure, Indoïn, Indoxylsäureäther, Indoxylsäure, Aethylindoxylsäure, Nitrosoäthylindoxylsäure, Indoxyl, Aethylindoxyl, Indoxylschwefelsäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1741—46. 12. Sept. [25. Juli.] München.)

G. Lunge, *Darstellung von reinem Naphtalin.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1755—57. 12. Sept. [25. Juli.] Zürich; C.-Bl. 1881. 635.)

Paul Lauterbach, Ueber die *Sulfosäure des Dinitronaphtols.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2028—31. 12. Sept. [11. Aug.] Genf.)

C. Baltzer, Ueber *α-Naphtochinonanilid und einige Derivate desselben.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1899—1905. 12. Sept. [15. Aug.] Marburg.)

C. Liebermann, Ueber eine *bequeme Darstellungsweise des α-Naphtochinons.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1795—96. [25. Juli.] Berlin.)

P. Jacobson, Beitrag zur Kenntniss der *Constitution des β-Naphtochinons.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1791—95. 12. Sept. [25. Juli.] Berlin.)

C. Graebe, Ueber *Aether des Naphtalins.* Vf. giebt in einem ausführlichen Berichte die Resultate einiger Untersuchungen, welche zum Theil schon kurz in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft publicirt worden sind:

1. Ueber α- und β-Dinaphtylenoxyd von **W. Knecht** und **J. Unzeitig** (**80.** 705);
2. über α- und β-Naphtylenphenylenoxyd von **J. v. Arx** (**80.** 705);
3. über Naphtyläther von **C. Graebe.**

Lieb. Ann. **209.** 132—51. Anf. Sept. Genf.)

Jacob Streiff, Ueber *α- und β- Naphtylphenylamin.* In dieser Arbeit, über deren Resultate bereits eine kurze Notiz (**80.** 819) vorliegt, beschreibt Vf. die Darstellung α-Naphtylphenylamins, dessen Chlorhydrat, Pikrat, Acetyl-, Benzoyl-, Tribromnitroderivat, sowie die Sulfonsäure desselben; ferner die Darstellung des β-Naph

amins, sowie dessen Acetyl-, Benzoyl-, Brom-, Nitroso- und Nitroderivate, Nitro- und Sulfoderivate. (LIEB. Ann. **209.** 151—60. Anf. Sept. Genf.)

H. Weidel, Ueber *Mono- und Dinitropyren* und über *Amidopyren*. Vf. berichtet, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Aether gelöstes Pyren eine Mono- und Dinitroverbindung erhalten wird, welche sich als identisch mit den schon bekannten Nitroderivaten dieses Kohlenwasserstoffs erwiesen. Durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure stellte er aus dem Mononitropyren Amidopyren dar, das in glänzenden Blättchen krystallisirt und sich durch eine prachtvolle, in grösster Verdünnung noch sehr schön wahrnehmbare blaue Fluorescenz seiner Lösungen auszeichnet. Zur Controle wurden auch das salzsaure und schwefelsaure Salz der neuen Base, die beide krystallisiren, dargestellt und analysirt. (Wien. Anz. 1881. 195. [21.*] Juli. Wien, BARTH's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 580—86.)

H. Weidel, Ueber eine der *α-Sulfocinchoninsäure isomere Verbindung und Derivate derselben*. Der Vf. theilt seine Beobachtungen über Sulfocinchoninsäuren mit. Er hat gefunden, dass beim Erhitzen der α-Sulfocinchoninsäure mit Vitriolöl auf 260—270° eine Wanderung der SHO_3-Gruppe stattfindet, und hat so eine neue, als β-Sulfosäure bezeichnete Verbindung gewonnen, welche er durch eine Reihe von Salzen charakterisirt. Beim Verschmelzen mit Aetzkali gelangte er zu einer nach der Formel $C_{10}H_7NO_3$ zusammengesetzten, mit der α-Oxycinchoninsäure, der Kynurensäure und der Oxycinchoninsäure von KÖNIGS isomeren vierten Verbindung, die er β-Säure nennt. Beim Erhitzen spaltet sich letztere in Kohlensäure und in Oxychinolin, das, isomer mit den schon bekannten Körpern dieser Formel, als β-Chinophenol beschrieben wird. Da die β-Oxycinchoninsäure bei der Oxydation Pyridintricarbonsäure liefert, so schliesst der Vf., dass die Substitution der SHO_3-, resp. der OH-Gruppe im Benzolkerne stattgefunden hat. (Wien. Anz. 1881. 195. [21.*] Juli. Wien, BARTH's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 565—79).

G. Merling, Ueber *Additionsproducte der Atropasäure*. Schon vor längerer Zeit hat KRAUT durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure eine chlorhaltige Säure erhalten, die durch Kochen mit wässerigem, kohlensaurem Kalium zerlegt wurde. Der Vf. hat diese Untersuchung wieder aufgenommen und die Säure näher untersucht. Sie erwies sich als Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$. Die Zersetzung durch eine wässerige Lösung von kohlensaurem Kali verläuft in der Weise, dass dadurch Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ entsteht nach der Gleichung:

$$C_9H_9ClO_2 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + HCl.$$

Das gleiche Verhalten zeigt die auf synthetischem Wege aus Acetophenon dargestellte Chlorhydratropasäure.

Vf. hat ferner durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Alerpasäure die *β-Bromhydratropasäure* dargestellt, welche mit concentrirtem Ammoniak eine in feinen Nadeln krystallisirende, bei 169—170° schmelzende Amidosäure giebt. Vf. stellt diese Resultate mit den von FITTIG erhaltenen zusammen. (LIEB. Ann. **209.** 1—21. Anf. Sept. Hannover.)

A. C. Oudemans. *Beitrag zur Kenntniss des Conchinamins*. Vf. war in der Lage 9 kg Quinetum von Darjeeling zur Darstellung dieses seltenen Alkaloids zu verwenden, woraus er ungefähr 27 g desselben erhielt. Nach einer eingehenden Beschreibung des Verfahrens, welches zur Bereitung von Conchinamin und Chinamin benutzt wurde, giebt er eine Beschreibung desselben, der wir Folgendes entnehmen. Das Conchinamin krystallisirt aus mehr oder weniger concentrirtem Weingeist im triklinen System, tritt aber dabei bisweilen in eigenthümlichen Formen auf, welche dem tetragonalen System anzugehören scheinen. Die Concentration des zur Lösung benutzten Weingeistes beeinflusst in hohem Maass die Form der sich beim Erkalten abscheidenden Krystalle. Conchinamin löst sich leicht in starkem Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Wasser. Aus den drei ersteren Lösungsmitteln scheidet es sich, sowie aus Schwefelkohlenstoff, beim freiwilligen Verdunsten oder beim Erkalten einer gesättigten Lösung in der Form von deutlichen Krystallen ab. Aus einer Lösung in Chloroform bekommt man dagegen beim Verdunsten nur undeutliche knollenförmige Krystallaggregate. Die Beobachtungen über den Schmelzpunkt des Conchinamins stimmen mit denen HESSE's vollkommen überein. Die Base schmolz bei 123° C., und die gebildete Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse, welche keine Spur von Krystallisation zeigte. Das specifische Drehungsvermögen des Conchinamins wurde bestimmt für Lösungen in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Originale in einer Tabelle zusammengestellt, aus welcher sich ergiebt, dass das specifische Drehungsvermögen für die verschiedenen Lösungsmittel nicht dasselbe ist. Hinsichtlich der Zusammensetzung des Conchinamins stimmen die Resultate des Vf. vollkommen mit der von Hesse gefundenen Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$ überein. Was die Reaktion betrifft, so stimmt das Verhalten des Conchinamins gegen Gold- und Platinchlorid, sowie gegen ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure mit dem des Chinamins überein. Schliesslich

Reihe von Salzen der Base und stellt Betrachtungen über den Zu-
chemischen Charakters und specifischen Drehungsvermögens an. (LIEB.
. [2. Mai] Anf. Sept.)
über *Conchinamin.* Die früher ausgesprochene Vermuthung des Vf.'s,
min ein steter Begleiter des Chinamins in den betreffenden Chinarinden
richtig erwiesen, ja es war möglich, das Vorkommen dieses Alkaloïds
den Mutterlaugen des Chininsulfats zu constatiren. Vf. beschreibt das
es er neuerlich zur Trennung der beiden Basen angewendet hat und
gen über eine Reihe von Salzen, sowie über das optische Verhalten
B. Ann. **209.** 62—69. Anf. Sept.)
ker, Ueber das *Lycopodin, das erste Alkaloïd der Gefässkryptogamen.*
us dem Kraut von Lycopodium complanatum L. extrahirt und in Form
erhalten, welche bei 114—115° ohne Gewichtsverlust schmolzen; das
lich in Chloroform, Benzol, Amylalkohol, sowie in Wasser und in Aether.
rk und rein bitter. Auch seine sehr verdünnte wässerige Lösung wird durch
stark braunroth gefärbt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel
wurde dargestellt das salzsaure Salz, das Gold- und Platindoppelchlorid.
08. 363—67. Mitte Aug.)
enstone, *Alkaloïde der Brechnuss.* (Journ. Chem. Soc. **39.** 453—61. Sept.
. Soc.; C. Bl 1881. 555.)
Skraup, Ueber *Chinin und Chinidin.* Die Oxydation dieser zwei Alkaloïde
ure lieferte qualitativ und quantitativ dieselben Spaltungsproducte, und zwar
Nädelchen krystallisirte Säure, die Chininsäure, eine syrupöse, saure Sub-
sse Aehnlichkeit mit dem amorphen Oxydationsproduct des Cinchonins und
zeigt, ferner Kohlensäure und etwas Ameisensäure. Die Chininsäure hat die
tzung $C_{11}H_9NO_3$, liefert sehr gut charakterisirte Metallderivate und Verbin-
Säuren; ein Acetylproduct der Chininsäure konnte jedoch nicht dargestellt
t Kaliumpermanganat oxydirt, zerfällt die Chininsäure nur schwierig und liefert
roduct dieselbe Tricarbopyridinsäure, die der Vf. durch Oxydation der Cin-
erhalten hat. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt, spaltet die Chininsäure
und geht in eine neue Säure der Zusammensetzung $C_{10}H_7NO_3$ über, die
säure genannt wird, und von der gleichfalls eine Reihe charakteristischer Salze
n ist. Beim Erhitzen der Xanthochinsäure wird Kohlensäure abgespalten und
r von gleichzeitig basischen und phenolartigen Eigenschaften, ein Oxychinolin
Der Vf. betrachtet die Chininsäure als im Pyridinkern carboxylirtes, im Benzol
rtes Chinolin, das die Carboxylgruppe an derselben Stelle enthält, die auch der
gruppe in der Cinchoninsäure zukommt. (Wien. Anz. 1881. 197. [21.*] Juli,
IEBEN's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 587—609.)

H. Skraup, *Notiz über einige Chininverbindungen.* In dieser Mittheilung wird
inindiäthyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$, eine Chininkupferacetat- und eine
ilbernitratverbindung der Formeln $C_{20}H_{24}N_2O_2.Cu(C_2H_3O_2)_2$, $C_{20}H_{24}N_2O_2.AgNO_3$,
ein Körper beschrieben, der seiner Entstehung und seinem Silbergehalt nach das
ilber $C_{20}H_{23}AgN_2O_2$ ist. (Wien. Anz. 1881. 197.]21.*] Juli. Wien, LIEBEN's Labor.;
h. f. Chem. **2.** 610—613.)

Ladenburg, *Untersuchungen über das Tropin.* Durch das Studium der Alka-
welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Tropin zeigen, ist nachgewiesen, dass
es wie jene zu den tertiären Basen gehören, die eine Alkoholgruppe OH enthalten.
ndelte sich nun darum, die mit dem Stickstoff verbundenen Radicale zu bestimmen.
lem Umstand, dass das Tropin bei der Zersetzung mit Natronkalk, Salzsäure etc.,
ylamin in beträchtlicher Menge neben einem kohlenstoffreicheren Amin giebt, konnte
wohl auf die Gegenwart von einer Methylgruppe schliessen. Die beiden anderen
itäten des Stiffstoff können durch eine zweiatomige Gruppe oder durch zwei ein-
ge Radicale gesättigt sein. Zur Entscheidung dieser Frage können die Untersuchungen
Hofmann als Richtschnur dienen. In der That hat letzterer aus dem Piperodin und
n die Kohlenwasserstoffe C_5H_8 und C_8H_{14} isolirt. Bald nach diesen Mittheilungen hat
ieselbe Reaction auf das Tropin angewendet und theilt in dem Vorliegenden seine,
gleich noch unvollendeten Resultate mit.
Das Tropin giebt mit Methyljodid ein schönes, aus Methylalkohol in kubischen
allen sich abscheidendes Additionsprodukt, welches sich in Wasser leicht löst und
r Behandlung mit Silberoxyd *Methyltropinammonium* giebt. Durch Destillation
ltrirten Lösung erhält man, nachdem alles Wasser übergegangen ist, ein basisches
welches nach der Rectification bei 240° siedet und die Zusammensetzung $C_9H_{17}NO$
Das Golddoppelchlorid bildet ein zu kleinen Krystallen erstarrendes Oel von der
el $C_9H_{17}NOHClAuCl_3$. Die Base ist demnach ein Methyltropin, welches aus dem

Tropin durch Substitution von einem Methyl für ein Atom H entstanden ist. Man kann a priori annehmen, dass der substituirte Wasserstoff der OH-Gruppe angehört. Die Versuche, welche dies bestätigen sollen, sind noch nicht definitiv vollendet. Das Methyltropin verbindet sich sehr lebhaft mit Methyljodid. Wird dieses Additionsprodukt in wässeriger Lösung mit Silberoxyd behandelt, so erhält man nach der Abscheidung des Jodsilbers eine Verbindung, welche sich in der Wärme leicht zersetzt und bei der Destillation Trimethylamin, einen Kohlenwasserstoff und einen sauerstoffhaltigen Körper giebt. Der Kohlenwasserstoff tritt nur in geringer Menge auf; eine bei 120° übergehende Portion gab bei der Analyse 88,57 C und 8,85 H, welches Resultat einem nicht gesättigten Kohlenwasserstoff entspricht. Das Molekulargewicht konnte nicht bestimmt werden. Der sauerstoffhaltige Körper tritt in geringer Menge auf. Seine Analyse ergab die Formel $C_7H_{12}O$; er ist ein bei 180° siedendes Oel von acetonähnlichem Geruch und gehört wahrscheinlich den Ketonen an. Ueber seine Beziehungen zum Tropin sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. (C. r. **93.** 517—20. [26.*] Sept.)

C. Forst und **Chr. Böhringer,** Ueber *Hydrochinidin (Hydroconchinin).* In weiterer Verfolgung ihrer früheren Versuche (S. 370 und 555) erhielten die Vff. durch Oxydation des krystallisirten Chinidins ein neues Alkaloïd, welches sie einstweilen Chinidin nennen. Seine Formel ist: $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$. Von Salzen wurden dargestellt: das saure Platinchlorid, das Hydrojodat, das Sulfat und das Hydrochlorat. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1954—56. 12. Sept. [22. Aug.] Mailand.)

Ad. Claus und **H. Weller,** Zur Kenntniss des *Cinchonidins.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1921—24. 12. Sept. [12. Aug.] Freiburg.)

Emil Fischer, Ueber das *Caffeïn.* Ausser den früher (S. 370) beschriebenen Derivaten hat Vf. neuerdings noch die folgenden dargestellt: Hypocaffeïn, $C_6H_7N_3O_3$, Caffolin, $C_5H_9N_3O_2$, Caffursäure, $C_6H_9N_3O_4$. Er bespricht im Anschlusse hieran die Zersetzung des Caffeïns durch Salzsäure und chlorsaures Kali und leitet aus den Resultaten seiner Versuche eine Constitutionsformel des Caffeïns ab. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1905—15. 12. Sept. [15. Aug.] München.)

O. Hesse, Beitrag zur Kenntniss des *Cinchonidins und des Homocinchonidins.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1890—93. 12. Sept. [15. Aug.])

O. Hesse, Bemerkungen zu der Mittheilung von Skraup über *Cinchonidin und Homocinchonidin.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1888—90. 12. Sept. [15. Aug.])

Georg Baumert, Zur *Kenntniss der Lupinenalkaloïde.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1880 bis 1884. 12. Sept. [15. Aug.] Halle.)

A. Ladenburg, Ueber das *Hyoscin.* II. Mittheilung (**80.** 708). Vf. hat von diesem Alkaloïd zwei krystallisirte Salze: das Jodhydrat und das Bromhydrat dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1870—72. 12. Sept. [15. Aug.] Kiel.)

Wilh. Königs, Zur *Constitution des Cinchonins.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1852—59. 12. Sept. [12. Aug.] München.)

G. Merling, Ueber *Tropin.* Vf. hat dargestellt: Methyltropinjodid, Methyltropinplatinchlorid, Methyltropin, Dimethyltropinjodid, Dimethyltropinplatinchlorid und Dimethyltropinoxydhydrat, welches letztere sich in Trimethylamin und ein indifferentes Oel spaltet. Hiernach scheint die Annahme, dass das Tropin ein Derivat des Pyridins sei, eine irrige; ferner erscheint die Annahme, dass im Tropin zwei Atome Methyl im Sinne der Formel $C_6H_9O(CH_3)_2N$ bereits fertig gebildet enthalten seien, am ungezwungensten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1829—33. 12. Sept. [3 Aug.] Marburg.)

J. Skalweit, Ueber das *specifische Gewicht des Nicotins* und sein Verhalten gegen Wasser. Die Bestimmungen des Vf.'s führten zu der Zahl 1,0111, welche von allen bisher darüber veröffentlichten Zahlen sehr erheblich abweicht. Hierbei macht er die Beobachtung, dass das spec. Gewicht unter Zusatz von Wasser zunimmt, indem unter heftiger Erwärmung eine Volumverminderung eintritt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1809—10. 12. Sept. [Juli.] Hannover.)

E. Schulze und **J. Barbieri,** Ueber das *Vorkommen von Phenylamidopropionsäure* unter den Zersetzungsproducten der Eiweissstoffe. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1785—91. 12. Sept. [25. Juli.] Zürich. Agriculturchem. Labor.)

J. Schorm, Beitrag zur Kenntniss des *Coniins* und seiner Verbindungen. Vf. beschreibt ein von ihm angewandtes Verfahren zur Darstellung des Coniins aus Schirlingssamen, wodurch er ein Product erhielt, welches sich im Lichte ganz unverändert hält. Ferner giebt er eine Beschreibung des bromwasserstoffsauren, weinsauren und oxalsauren Coniins. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1765—69. 12. Sept. [Juli.] Wien.)

A. Ritthausen, Ueber die *Einwirkung von Salzlösungen auf Conglutin und Legumin.* (Journ. prakt. Chem. **24.** 221—25. Ende Aug.)

A. Ritthausen, Ueber *Vicin* und eine zweite stickstoffreiche Substanz der Wickensamen, *Convicin.* Die Untersuchungen über das Vicin, über welches Vf. bereits zu wieder-

holten Malen (**71.** 3; **73.** 667; **76.** 326) berichtet hat, mussten schon vor mehreren Jahren vorläufig abgebrochen werden, und da sie bis jetzt nicht wieder haben aufgenommen werden können, so theilt Vf. die bisher erlangten Resultate ausführlicher mit, als dies früher geschehen. Er bespricht Darstellung und Gewinnung des Vicins, dessen Zusammensetzung: $2(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})5SO_3$, die Eigenschaften und Reactionen, die Verbindungen mit Säuren, sowie mit Metallen und Metalloxyden, sowie die Zersetzungen. Durch Einwirkung von Schwefelsäure wurde als Zersetzungsproduct die Schwefelsäureverbindung eines sehr stickstoffreichen Körpers, den Vf. wegen seines mehr als doppelten Stickstoffgehaltes *Divicin* nennen will, erhalten: $2(C_{22}H_{38}N_{20}O_5),5SO_3$, aus welchem das freie Divicin durch Kali abgeschieden werden konnte.

Das Convicin, dessen Abscheidung im Originale genau beschrieben ist, krystallisirt in sehr dünnen, rhombischen, glänzenden, farblosen oder gelblich gefärbten Blättchen und erinnert in seinem Ansehen, da die Blättchen oft in grosser Zahl zu Klümpchen geballt zusammenliegen, an Leucin, mit dem es bezüglich seines chemischen Verhaltens und der Zusammensetzung jedoch keine Aehnlichkeit hat. Es ist kein Abkömmling oder Spaltungsproduct des Vicins. Im getrockneten Zustande hat es die Zusammensetzung: $C_{10}H_{14}N_3O_7$; im lufttrocknen Zustande enthält es noch 1 Mol. H_2O. (Journ. prakt. Chem. **24.** 202—20. Ende Aug.)

C. Etti, Beiträge zur Kenntniss des *Catechins*. Der Vf. hat neuerdings schon krystallisirtes Catechin sowohl aus Gambir- als auch aus Pegu-Catechu dargestellt und gefunden, dass in beiden Fällen ein identisches Product von der empyrischen Formel $C_{18}H_{18}O_8$ erhalten wird. Dasselbe zeigt die Reactionen von Brenzcatechin und Phloroglucin. Es giebt bei 150—160° Wasser ab und verwandelt sich in einen rothen amorphen Körper, $C_{36}H_{34}O_{15} = 2(C_{18}H_{18}O_8)—H_2O$. Dieser, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich, fällt Leimlösung und ist identisch mit dem sogen. Phlobaphen oder der Catechugerbsäure, die auch im Catechu selbst enthalten ist. Beim Erhitzen auf 180—190° spaltet sich aus diesem Anhydrid nochmals Wasser ab und man erhält eine Substanz $C_{36}H_{32}O_{14}$, bei 200° dann $C_{36}H_{30}O_{13}$. Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Catechin erhält man eine schön roth gefärbte, gut krystallisirende Azobenzolverbindung. Schliesst man Catechin mit verdünnter Schwefelsäure in Röhren ein und erwärmt auf 140°, so findet man nach einigen Stunden den grössten Theil des Catechins in die erwähnten Anhydride verwandelt, ein Theil desselben aber ist in Brenzcatechin und Phloroglucin zerfallen. Kohlensäureabspaltung wurde bei dieser Reaction nicht beobachtet.

Der Vf. schliesst daraus, dass das Catechin, aus 2 Mol. Phloroglucin und 1 Mol. Brenzcatechin gebildet, entweder eine molekulare Verbindung dieser Substanzen darstelle, oder unter Wasseraustritt aus denselben im Sinne der Gleichung:

$$2C_6H_6O_3 + C_6H_6O_2 = (C_{18}H_{14}O_6 + 2H_2O)$$

hervorgegangen sei, wobei das austretende Wasser allerdings in anderer Form mit dem neuen Molekül $C_{18}H_{14}O_6$ verbunden bleibe. Er erwähnt schliesslich, dass das vor mehreren Jahren von ihm untersuchte Catechin, dem er jetzt die Formel $C_{19}H_{20}O_8$ zu ertheilen geneigt ist, wahrscheinlich als ein Methylderivat des im vorliegenden Falle untersuchten Catechins anzusprechen sei, da es mit diesem in allen Reactionen und Eigenschaften genau übereinstimme. (Wien. Anz. 1881. 187—88. [14.*] Juli. Wien, Barth's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 547—58.)

Rich. Brix, Ueber die *Bestandtheile des Copaïvabalsams* (Maracaïbo) und die käufliche sogen. *Copaïva- und Metacopaïvasäure*. Der Vf. zeigt in Uebereinstimmung mit Strauss, dass das Oel des Copaïvabalsams ein Diterpen von der Formel $C_{20}H_{32}$ sei, welches bei der Oxydation mit Chromsäure, Essigsäure neben geringen Mengen von Terephtalsäure liefert. Durch Behandlung des nicht vollständig getrockneten Oeles mit Natrium erhält er ein als Copaïvaölhydrat bezeichnetes, schön dunkelblau gefärbtes Oel von der Zusammensetzung $C_{60}H_{98}O = 3(C_{20}H_{32}) + H_2O$. Dieses blaue Oel wird durch Phosphorsäureanhydrid wieder in das ursprüngliche Terpen zurückverwandelt und giebt bei der Oxydation ebenfalls eine gewisse Menge von Terephtalsäure. Die Metacopaïvasäure von Strauss konnte er in dem von ihm untersuchten Capaïvabalsam nur in zweifelhaften Spuren auffinden. Im Hinblick auf diese Erfahrung und auf die älteren Angaben von Bergmann, Buchheim und Bernatzik hält es der Vf. für wahrscheinlich, dass krystallisirte Säuren überhaupt nicht zu den integrirenden Bestandtheilen des Copaïvabalsams (Maracaïbo) gehören. Ausserdem fand er in seinem Balsam noch drei unkrystallisirbare Harze.

Der Vf. hat ferner die im Handel unter dem Namen Copaïva- und Metacopaïvasäure vorkommenden Substanzen untersucht, beide als identisch gefunden und nachgewiesen, dass dieser Körper überhaupt keine sauren Eigenschaften besitze, sondern dass sich, nach einem krystallisirten Diacetylproduct zu schliessen, seine Formel durch $C_{20}H_{28}(OH_2)$ aus-

drücken lasse. (Wien. Anz. 1881. 173—74. [7.*] Juli. Wien, BARTH's Labor.; Monatsh. f. Chem. **2.** 507—18.)

F. A. Flückiger, Ueber das *ätherische Oel der Mastiche.* Das Mastixharz enthält nach einer Angabe von SCHIMMEL u. Co. in Leipzig 2 p. c. Oel. Dasselbe wurde mit dem WILD'schen Polaristrobometer untersucht und ergab bei einer Säulenlänge von 50 mm eine Ablenkung von 14° nach rechts. Es beginnt bei 155° zu sieden und destillirt bei 160°. 5 g des Oeles gaben nach der zweiten, in des Vf's. pharmaceutischen Chemie erwähnten Methode in wenigen Tagen 25 cg Terpin in sehr gut ausgebildeten Krystallen. Endlich wurden 10 g des Oeles mit dem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff verdünnt und mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt, aber eine feste Verbindung nicht erhalten. Als jedoch das schwarzviolette schmierige Product in der Retorte vorsichtig mit rauchender Salpetersäure versetzt wurde, sublimirten einige Kryställchen des Chlorhydrates. Es ist somit bewiesen, dass das ätherische Oel der Pistacia Lentiscus eine der zahllosen Arten des Terpens, $C_{10}H_{16}$, ist; es besitzt einen kräftigen angenehmen Geruch. (Arch. Pharm. [3.] **19.** 170—71. Ende Sept.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

N. Sieber, *Beiträge zur Kenntniss der Schimmelpflanze.* Vf. erzeugt auf zwei verschiedenen Nährlösungen, die eine aus Zucker und Gelatine, die andere aus Zucker und Salmiak bestehend, ausserdem anorganische Salze enthaltend und mit freier Phosphorsäure versetzt, Vegetationen von Penicillium und Aspergillus glaucus. Nach $2^1/_2$ Monaten betrug für die Salmiaklösung die Ernte 31 g Pilzmasse mit 5,4 g trockner Substanz und für die Gelatinelösung 8 g Pilzmasse mit 1,4 g trockner Substanz. Die getrocknete Masse wurde zuerst mit Aether und nachher mit Alkoholdämpfen so lange behandelt, bis beide von der Pilzsubstanz nichts mehr aufnahmen. Der Aetherauszug enthielt nicht nur Fett, sondern auch Farbstoffe und in geringer Menge eine krystallinische Substanz, die aber hauptsächlich von Alkohol aufgenommen wird.

Der ätherische Auszug enthält nicht nur Fett, sondern auch Farbstoff und in geringer Menge eine krystallinische Substanz, die aber hauptsächlich von Alkohol aufgenommen wird. Von dieser in der Kälte aus dem Aetherauszuge auskrystallisirten Substanz wurde der ätherische Auszug in ein gewogenes Kölbchen abfiltrirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand zunächst auf dem Wasserbade, hierauf im Exsiccator über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet. Aus den alkoholischen Extracten schied sich beim Erkalten in grösserer Menge die gleiche krystallinische Substanz aus, welche auch vom Aether gelöst wurde. Der Alkoholextract wurde davon filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Bei den aus Gelatine und Zucker erhaltenen Schimmelpilzen bestand der alkoholische Rückstand vorwiegend aus der krystallinischen Substanz, mit nur wenig harzigen klebrigen Materien vermengt. Umgekehrt enthielt der alkoholische Auszug des Schimmels aus Zucker und Salmiak fast nur harzige Substanzen.

Da Vf. die Natur der in Alkohol löslichen Substanzen zuerst kennen lernen wollte, so wurde der alkoholische Auszug nicht direct gewogen, sondern dessen Gewicht aus dem Verluste nach der Extraction mit Alkohol und Aether und nach Abzug des ätherischen Auszuges berechnet. Der mit Aether und Alkohol extrahirte Rückstand wurde wiederum bei 100° getrocknet, gewogen und für Asche- und Elementaranalysen verwendet.

Die mit Alkohol und Aether extrahirte Pilzsubstanz besteht wesentlich aus Eiweiss und Cellulose. Jenes erwies sich nicht als Mykoproteïn, welches hiernach für die Fermentorganismen, wie Hefe und Spaltpilze, eine charakteristische und ihnen eigenthümliche Eiweisssubstanz ist. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um die Natur der im Schimmel enthaltenen Eiweisssubstanz zu charakterisiren. Die Untersuchung des Alkohol- und Aetherextractes macht das Vorkommen von Lecithin sehr wahrscheinlich. Dagegen konnte die Natur der oben erwähnten, aus den Alkohol- und Aetherextracten krystallisirten Substanz nicht ermittelt werden. Unter der Annahme, dass die mit Aether und Alkohol extrahirten Schimmelpilze ausser aus Aschenbestandtheilen nur noch aus Eiweiss und Cellulose bestehen und der Stickstoffgehalt des Eiweiss gleich 16 p. c. festgestellt wird, ergiebt sich aus den Analysen für 100 Thle. trockner Schimmelpilze folgende Zusammensetzung:

	Aether-extract	Alkohol-extract	Asche	Eiweiss	Cellulose
A. Schimmelpilze aus Gelatine und Zucker . .	18,70	6,87	4,89	29,88	39,66
B. Schimmelpilze aus Eiweiss und Zucker . .	11,19	3,36	0,73	28,95	55,77

(Journ. prakt. Chem. **23.** 412—21. 16. April. Bern.)

G. Lechartier, Ueber die Zusammensetzung des *Buchweizens.* Der Vf. theilt Aschenanalysen des Strohes und der Körner von verschiedenen Arten mit. (C. r. **93.** 409—12. [29.*] Aug.)

Krocker und **Hugo Grahl,** Bericht über einen *Düngungsversuch mit Phosphorsäure* in verschiedenen Formen derselben. (Landw. Vers.-Stat. **27.** 151—60. Sept. Proskau; wird fortgesetzt.)

C. F. A. Tuxen, Die *Theorie Grandeau's über die Fruchtbarkeit des Erdbodens,* auf verschiedene Erdböden, mit besonderer Rücksicht auf eine Beurtheilung des Erdbodens angewandt. Der Vf. theilt Untersuchungen mit, deren Resultat zeigt, dass die Methode GRANDEAU'S, die Fruchtbarkeit einer Erde zu bestimmen (vergl. PITSCH, **80.** 745) mit der praktischen Erfahrung über die Fruchtbarkeit der Erde nicht übereinstimmt. Die Untersuchungen haben erwiesen, dass die Menge von Stoffen, welche die Salzsäure durch das Freimachen des Schwarzstoffes aus der Erde zieht, massgebender ist, als die Bestimmung des Schwarzstoffes und seiner Phosphorsäure. Vf. hebt aber besonders hervor, dass dieses Urtheil sich nur auf die Erdproben (Thonboden) bezieht, die er untersucht hat. (Landw. V.-Stat. **27.** 114—21. Sept. [10. Dec. 1880.] Kopenhagen.)

C. F. A. Tuxen, *Untersuchungen über die Wirkungen des Chilisalpeters, des Kochsalzes und des Chlorkaliums im Erdboden.* Der Chilisalpeter und das Kochsalz vermindern die Fähigkeit der Erde, das Ammoniak und Kali aufzunehmen, vergrössern aber die Fähigkeit derselben, Phosphorsäure aufzunehmen. Die Kalisalze besitzen diese Fähigkeit in einem höheren Grade dem Ammoniak und der Phosphorsäure gegenüber. Der Chilisalpeter und das Kochsalz lösen in einer grösseren Menge, als das Wasser allein, das Kali und die Phosphorsäure auf, welche in der Ackererde gebunden sind. (Landw. V.-Stat. **27.** 107—13. Sept. [10. Dec. 1880.] Kopenhagen.)

L. Fredericq, Ueber das *Rotationsvermögen der Eiweisskörper* im Blutserum und ihre Bestimmung durch Polarisation. Da die bisherigen Angaben darüber sehr abweichen, so hat Vf. eine neue Untersuchung mit sehr vollkommenen Instrumenten (Polaristrobometer von WILD und Polarimeter von LAURENT) unternommen und dazu das Blut von Hunden, Kaninchen, Ochsen und Pferden verwendet. Das Paraglobulin, aus dem Blute durch Sättigung mit $MgSO_4$ extrahirt und durch wiederholtes Auflösen und Fällen gereinigt, zeigt ein Rotationsvermögen von —47,8°, und zwar gilt dies für das Blut aller genannten Thiere. Das Rotationsvermögen des Albumins oder Serins ist gleich —57,3° bei Ochse, Kaninchen und Pferd, beim Hund aber gleich —44°. Zur Bestimmung des Rotationsvermögens des Serums hat Verf. die Methode von HOPPE-SEILER in folgender Weise modificirt. Man misst zuerst am Polarimeter von LAURENT die Rotation des Serums (in einer Röhre von 0,10 m oder wenn es zu dunkel gefärbt sein sollte, von 0,05 m Länge). Die erhaltene Zahl ist die Summe der Rotationen des Paraglobulins und des Albumins. Eine zweite Operation hat zum Zweck den Antheil, welcher dem Paraglobulin zukommt, zu bestimmen. Dem entsprechend wird das Paraglobulin durch $MgSO_4$ in einem bestimmten Volum von Serum niedergeschlagen. Man löst es in dem gleichen Volum Wasser und prüft die Flüssigkeit in einer ebenso langen Röhre. Auf diese Weise erhält man die Rotation des Paraglobulins, welche man nur von der zuerst erhaltenen Zahl abzuziehen braucht, um die Rotation des Albumins zu erhalten. Jede dieser Zahlen, dividirt durch das entsprechende Rotationsvermögen (Paraglobulin —47,8°; Albumin von Pferd, Ochse, Kaninchen —57,3° und von Hund und Kaninchen —44°) ergiebt die Menge Substanz, welche in 1 g enthalten ist. Auf diese Weise erhält man das Gewicht des Paraglobulins und des Albumins, ihre Summe entspricht dem Gewichte der in 100 ccm Serum enthaltenen Eiweisskörper. Die folgenden Zahlen zeigen, dass die nach dieser Methode erhaltenen Werthe gut mit den auf gewichtsanalytischem Wege (Alkohol-Coagulum) erhaltenen übereinstimmen.

Serum von	Rotation des Serums (0,10 m)	Rotation des Paraglobulins	Rotation des Albumins (Differenz)	Daraus Gewicht des Paraglobulins	Daraus Gewicht des Albumins	Summe der Eiweiss durch Polarisation	Summe der Eiweiss durch Alkohol
Ochse	3,87°	1,83°	2,04°	3,579 g	3,828 g	7,407 g	7,427 g
Kaninchen	3,02	0,60	2,42	1,255	4,223	5,478	5,35
Hund	2,60	1,00	1,60	2,09	3,63	5,71	5,833

(C. r. 93. 165—66. [12.*] Sept.)

J. Munk, *Zur vergleichenden Chemie des Säugethierharns.* Der Vf. fand den bei Fütterung mit 750 ccm Milch, 200—250 g Reis, 100 g Weissbrot und einigen Mohrrüben pro Tag von einem Affen entleerten Harn von neutraler oder schwach alkalischer Reaction, 1,007—1,012 spec. Gewicht, 0,8—1,96 p. c. Harnstoffgehalt. Das Verhältniss zwischen gebundener und präformirter Schwefelsäure schwankte zwischen 1 : 5,3—1 : 7. Das Verhältniss zwischen Schwefel und Stickstoff im Harn betrug 1 : 14,6—1 : 22,9. Der Gehalt an Chloriden war, entsprechend der Nahrung, gering. Phenol fand sich bei directer Destillation des Harns nach dem Ansäuern nur in Spuren, weit mehr, wenn der Harn vorher bei alkalischer Reaction auf ein geringes Volum verdampft wurde.

Mit Rücksicht auf diese Erfahrung hat Vf. den Phenolgehalt anderer Harne aufs Neue bestimmt. Der Phenolgehalt des menschlichen Harns ergab sich 9—17 Mal so hoch, wie bei einfacher Destillation. Die normale Phenolausscheidung beim Menschen in 24 Stunden ist danach auf 17—51 mg anzusetzen. Im Hundeharn bei Fleischfütterung fand Vf. indessen auch nach diesem modificirten Verfahren kein Phenol. Wo es sich um den Nachweis von Spuren phenolbildender Substanz handelt, ist es somit erforderlich, die betreffende Flüssigkeit vorher bei alkalischer Reaction zu concentriren.

Im Rinderharn fand Vf. die gebundene Schwefelsäure, die präformirte, um das 2- bis 2½-fache übertreffend, ein Verhältniss, das bei keiner anderen Thierspecies vorkommt. Der Phenolgehalt ist nicht viel höher, als im menschlichen Harn, auch der Indicangehalt verhältnissmässig gering; es müssen also im Rinderharn noch andere, Schwefelsäure bindende Substanzen enthalten sein. Das Verhältniss zwischen Schwefel (aus der gesammten Schwefelsäure) und Stickstoff betrug im Durchschnitte 1 : 16,7. (Arch. f. Anat. u. Physiol. 1881. 13; Med. C.-Bl. **19.** 713—14. 24. Sept.)

J. Uffelmann, *Untersuchung des Mageninhaltes auf freie Säure.* Als Reagens auf freie Salzsäure benutzte Vf. den Farbstoff des Bordeauxweines, der schon durch verdünnte Salzsäure rosa gefärbt wird. Zur Herstellung eines Reagenspapieres vermischt man Wein mit dem dreifachen Volum Alkohol, schüttelt, filtrirt, tränkt mit dem Filtrate Papierstreifen und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Die Farbe des Reagenspapieres muss schwach bläulichroth sein. Man befeuchtet das Papier mit einem Tropfen Mageninhalt und legt es auf eine Schale. Rosafärbung deutet auf Salzsäure hin. Sie kann allerdings auch von Milchsäure herrühren, doch ist die Unterscheidung leicht. Giesst man auf den Streifen etwas Aether, so bleibt die Salzsäurelösung, während die Milchsäurefärbung allmälig verschwindet, indem die Milchsäure sich in Aether auflöst. Bei zahlreichen, an einem Gastrotomirten mit verschiedenen Nahrungsmitteln angestellten Versuchen fand Vf. 30—40 Minuten nach der Nahrungsaufnahme im Magensafte noch keine Salzsäure, wohl aber Milchsäure, obwohl die Umwandlung von Eiweiss in Pepton neben der des Stärkemehles in Dextrin und Zucker schon im Gange war. Freie Salzsäure liess sich schon in 45, in einigen Fällen erst nach 60 Minuten nachweisen, einmal auch dann noch nicht. (Deutsches Arch. f. klin. Med. **23.** 431; Med. C.-Bl. **19.** 712—13. 24. Sept.)

Jul. Donath, *Beiträge zu den physiologischen Wirkungen und den chemischen Reactionen des Chinolins.* Vf. giebt eine Fortsetzung seiner früheren Beobachtungen (S. 379). Neue Versuche haben gezeigt, dass das Chinolin ein energisches Bacteriengift ist, dagegen vermag es die alkoholische Gährung nicht zu hemmen, obwohl es, wie früher gezeigt, die Milchsäuregährung aufhält. Hieran schliesst sich eine Aufzählung verschiedener, leicht auszuführender Reactionen des Chinolins behufs Prüfung der Reinheit des Präparates und der Nachweisung desselben in Excrementen etc., sowie Beobachtungen über das Verhalten des Chinolins zum Organismus. (Ber. Chem. Ges. **14.** 1769—74. 12. Sept. [20. Juli.])

K. Portele, Die *Salicylsäure in der Stall- und Milchwirthschaft.* (Landw. V.-Stat. **7.** 143—49. Sept. St. Michele, önolog. V.-Stat.)

K. Portele, *Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung der Milch einiger Tiroler Rinderracen.* (Landw. V.-Stat. **27.** 133—43. Sept. St. Michele, önolog. V.-Stat.)

A. Deichmüller, Ueber *diabetische Acetonurie.* (Lieb. Ann. **209.** 22—30. Anfang September.)

B. Tollens, Ueber *Eisenchlorid rothfärbenden Harn.* (Lieb. Ann. **209.** 30—38. Anf. Sept. [3. April.] Göttingen.)

Arthur Meyer, Ueber *Aconitum Napellus L.* und seine wichtigsten nächsten Verwandten (A. Lycoctonum L., A. uncinatum L. etc.) (Arch. Pharm. [3.] **19.** 171—87. Ende Sept.; wird fortgesetzt.)

7. Analytische Chemie.

E. Egger, *Vergleichende Bestimmungen des Fettgehaltes der Milch durch Gewichtsanalyse, mittels des Lactobutyrometers und der neuen aräometrischen Methode von Soxhlet.* Von den vielen Methoden und Apparaten, welche ersonnen worden sind, um den wichtigsten Bestandtheil der Milch, das Fett, auf eine raschere und doch nahezu gleich sichere Weise bestimmen zu können, wie dies durch Gewichtsanalyse möglich ist, hat das Marchand'sche Lactobutyrometer, insbesondere bei Anwendung der von Tollens und Schmidt vorgeschlagenen Modificationen, bisher die brauchbarsten Resultate geliefert.

Neuerdings hat Soxhlet (S. 268) ein Verfahren angegeben, welches darauf beruht, dass gemessene Mengen von Milch, Kalilauge und Aether zusammengeschüttelt werden, wodurch das in der Milch enthaltene Fett vom Aether aufgelöst wird und sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Erscheint die Aetherfettlösung klar, so wird sie mittels eines Gummiblasbalges in den von einem Kühler eingeschlossenen Glascylinder eines sinnreich construirten Apparates gepumpt und hierin mittels eines fein getheilten Aräometers das spec. Gew. der Fettlösung und damit zugleich der Fettgehalt der Milch festgestellt. In Anbetracht der Wichtigkeit und der Bedeutung, welche eine rasche und sichere Ausführung der Fettbestimmung in der Milch gerade für Nahrungsmittel-Controlstationen hat, wurde an der Untersuchungsstation für Nahrungsmittel, Genussmittel etc. am hygienischen Institute zu München sowohl mit diesem neuen Apparate, als auch mit dem Lactobutyrometer nach Tollens und Schmidt der Fettgehalt verschiedener Milchproben festgestellt und mit den bei der Gewichtsanalyse erhaltenen Resultaten verglichen.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen wurden stets in der von Soxhlet angegebenen Weise durch Verreiben und Trocknen einer gewogenen Menge Milch mit Gyps und nachheriger Extraction des Fettes mit wasserfreiem Aether in dem von ihm beschriebenen Entfettungsapparate vorgenommen. Hatte diese Operation 2 Stunden gedauert, so überzeugte man sich durch Untersetzen eines neuen, halb mit Aether gefüllten Kölbchens und nochmaliger einstündiger Extraction, ob wirklich alles Fett aus der Mischung der Milch mit Gyps ausgezogen worden ist.

Die Handhabung des Lactobutyrometers geschah genau nach den von Tollens und Schmidt bei Beschreibung ihres Verfahrens gegebenen Vorschriften. Die Concentration des hierbei in Verwendung genommenen Alkohols war 92 p. c. Tralles. Nach dem Schütteln, das, wie die Erfahrung lehrte, sehr sorgfältig ausgeführt werden muss, wenn man gute Resultate erhalten will, wurde die Lactobutyrometerröhre in Wasser von 40° C. gebracht und so lange in demselben belassen, als noch ein Aufsteigen von Fetttröpfchen zu bemerken war, hierauf dieselbe in Wasser von 20° C. eingesenkt und nach einiger Zeit die Höhe der Fettschicht abgelesen.

In der von Tollens und Schmidt für die Lactobutyrometerablesungen berechneten Tabelle bezeichnen die Procentzahlen Volumprocente. In der nachfolgenden Zusammenstellung (s. nächste Seite) der hier gewonnenen Resultate sind, um leichter einen Vergleich zu ermöglichen, die mit Hülfe dieser Tabelle gefundenen Volumprocente unter Zugrundelegung des spec. Gew. der untersuchten Milch auf Gewichtsprocente umgerechnet.

Die erhaltenen Zahlen sprechen zu Gunsten der neuen aräometrischen Methode, indem die gefundenen Differenzen sämmtlich innerhalb der zweiten Decimale liegen, während die Mehrzahl der Bestimmungen mittels des Lactobutyrometers in der ersten Decimale von dem Ergebnisse der Gewichtsanalyse abweicht. In jüngster Zeit hat Schmöger (Journ. f. Landwirthschaft 1881. 129) 125 vergleichende Bestimmungen mittels des Lactobutyrometers und der Gewichtsanalyse ausgeführt und dabei für das Lactobutyrometer in der Regel um 0,2, in einzelnen Fällen um reichlich 0,4 Gewichtsprocente zu niedrige Zahlen gefunden. Schmöger schlägt nun auf Grund seiner Versuche vor, die mittels des Lactobutyrometers gefundenen sogen. Volumprocentzahlen um 0,1 zu erhöhen und dieselben als Gewichtsprocente zu betrachten, wodurch eigentlich eine Erhöhung der Schmidt-Tollens'schen Werthe um 0,2 p. c. vorgenommen wird. Die Anwendu[illegible] Correctur auf die hier mitgetheilten, meistens um 0,1 zu niedrigen Resultate [illegible] selben fast regelmässig um 0,1 p. c. zu hoch ergeben.

Nr.	gewichts-analytisch gefunden	aräometrisch	Lactobutyrometer	aräometrisch mehr od. weniger	mit Lactobutyrometer mehr oder weniger
1	3,27 p. c.	3,35	3,27	+0,08	0,00
2	3,79	3,73	3,68	—0,06	—0,11
3	4,18	4,21	4,09	+0,03	—0,09
4	4,18	4,18	4,09	0,00	—0,09
5	3,72	3,68	3,58	—0,04	—0,14
6	3,54	3,48	3,38	—0,06	—0,16
7	3,62	3,53	3,48	—0,09	—0,14
8	4,04	3,98	3,68	—0,06	—0,36
9	3,85	3,85	3,78	0,00	—0,07
10	4,06	3,99	3,89	—0,07	—0,17
11	3,97	3,99	3,89	+0,02	—0,08
12	3,99	3,92	3,89	—0,07	—0,10
13	3,79	3,74	3,68	—0,05	—0,11
14	3,63	3,57	3,48	—0,06	—0,15
15	3,79	3,73	3,68	—0,06	—0,11
16	3,85	3,81	3,78	—0,04	—0,07
17	3,87	3,86	3,78	—0,01	—0,09
18	3,75	3,69	3,58	—0,06	—0,17

(Ztschr. Biol. 1881; vom Vf. eingesandt.)

Kleine Mittheilungen.

Ueber künstlichen Bernstein. Die Substanz, welche man zur Fabrication von sogen. künstlichen Bernstein benutzt, ist hauptsächlich Colophonium, indess finden auch andere Substanzen dazu Verwendung. Die Nachahmung ist meist sehr gelungen. Ja, die Fabrikanten verstehen sogar fremde Körper, wie z. B. Insecten, in die Masse einzuführen, um die Aehnlichkeit noch frappanter zu machen. Zur Unterscheidung dient zuerst der Schmelzpunkt, indem der natürliche Bernstein bei 285—287°, der künstliche schon bei weit niedrigerer Temperatur erweicht, ferner wird jener von Alkohol erst nach sehr langer Zeit angegriffen, während der künstliche sofort an der Oberfläche matt wird und nach längerem Verweilen in dem Lösungsmittel erweicht. Die Vereinigung kleiner Bruchstücke von natürlichem Bernstein zu grösseren Stücken geschieht, indem man die zu vereinigenden Flächen, so lange sie frisch sind, mit Kalilauge befeuchtet und die Stücke stark zusammenpresst. (L'Union pharmaceutique; Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 157. August.)

Ueber den Nachweis der Giftigkeit des Kohlenoxydes und sein Vorkommen in Wohnräumen, von M. Gruber. Vf. hat über diesen Gegenstand in der Sitzung der Münchener Academie der Wissenschaften am 5. Febr. 1881 folgende Angaben gemacht. Die Versuche wurden mit sorgfältig hergestellten Gemischen von Luft mit 0,02 bis 0,5 p. c. Kohlenoxyd an Kaninchen, Hühnern und weissen Mäusen angestellt und schwankte die Dauer der Versuche von 10 Stunden bis $3^1/_2$ Tagen.

Schon bei einem Gehalte der Athemluft von etwa 0,06 bis 0,07 p. c. Kohlenoxyd ist eine Veränderung im Verhalten des Thieres wahrnehmbar. Längstens $^1/_2$ Stunde nach Beginn der Einathmung werden die Athemzüge flach und sehr zahlreich, ohne dass Dyspnoe vorhanden wäre. Die Thiere aber verhalten sich möglichst ruhig, da jede Bewegung eine lebhafte weitere Beschleunigung der Respiration bedingt. Bei gleichbleibender Concentration ist aber auch bei tagelanger Einwirkung ein weiteres Symptom von Erkrankung nicht wahrzunehmen. Bei Steigerung des Kohlenoxydgehaltes bis 0,1 p. c. etwa treten keine anderen Veränderungen ein, als dass das Athmen sehr rasch erfolgt und erschwert ist; der Mund ist geöffnet, die Nasenflügel bewegen sich mit, oft wird der ganze Leib mit bewegt. Die Thiere fressen nicht, oder wenig und sitzen meist flach mit weit ausgestreckten Vorderbeinen da. Erst bei einem Gehalte von etwa 0,15 p. c. zeigen sich weitere Krankheitserscheinungen. Die peripheren Gefässe sind stark erweitert, daher die Ohren und andere unbehaarte Theile stark geröthet. Zu den starken Athmenbeschwerden gesellt sich Unsicherheit und Schwäche der Bewegungen. Das Thier schwankt, wenn es sich aufrichtet oder geht; insbesondere die Hinterbeine gehorchen den Willensimpulsen nur mangelhaft. Es vermag den Kopf nicht mehr aufrecht zu erhalten, hält nur mühsam das Gleichge-

wicht und sinkt öfter auf die Seite. Es gleitet leicht aus und vermag die weitab gerutschten Beine erst nach einiger Zeit wieder anzuziehen. Auch diese Erscheinungen steigern sich nicht weiter, selbst bei 9 bis 10 Stunden langer Einwirkung des Gasgemisches.

Steigt der Gehalt des Kohlenoxydes noch höher, so vermögen die Thiere nicht mehr sich aufrecht zu erhalten und sinken bald auf die Seite; an die Wand des Kastens gelehnt, verharren sie oft stundenlang in den unbequemsten Stellungen in tiefer Betäubung. Sie reagiren nicht auf Anklopfen oder Geräusche, die Athmung ist mühsam, die Zahl der Athemzüge noch immer hoch, aber weit geringer als bei verdünnterem Kohlenoxyde, und tiefer. Doch können in diesem Zustande die Respirationsstörungen sehr hinter die Erscheinungen der Betäubung zurücktreten. Von Zeit zu Zeit erwachen sie etwas, machen ungeschickte Versuche, sich aufzurichten. Je höher der Kohlenoxydgehalt ist, um so heftiger werden die zeitweise wiederkehrenden Versuche, sich aufzurichten und nehmen einen krampfartigen Charakter an. Aber auch diesen Zustand vermögen die Thiere noch lange zu ertragen.

Vf. liess Kaninchen eine Luft mit 0,2 p. c. bis zu 12 Stunden, eine solche mit 0,28 p. c. 8 Stunden lang, eine mit 0,35 und 0,36 p. c. je 3 Stunden einathmen, ohne dass die Thiere zu Grunde gingen, obwohl bei den zwei letzten Concentrationen bei Schluss des Versuches die Zahl der Athemzüge bereits bedenklich gesunken war. Steigt aber der Kohlenoxydgehalt auf 0,4 und 0,5 p. c., dann verläuft die Vergiftung sehr schnell. Die Respiration wird nach wenigen Minuten stürmisch, die Thiere stürzen bald zusammen, liegen kurze Zeit regungslos, um bald darauf einige wilde Sätze zu machen, bei denen es zweifelhaft ist, ob man noch willkürliche Bewegungen oder clonische Krämpfe vor sich hat. Sehr bald werden die Athemzüge seltener, 60, 40, 10, 8, 6 in der Minute, und stehen entweder plötzlich still, ohne dass eine weitere Veränderung am Thiere wahrnehmbar wäre, oder das Thier stösst kurz vor dem Tode ein oder zwei gellende Schreie aus und wird vom Opisthotonus ergriffen, der aber nie sehr hochgradig ist.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich also, dass schon überraschend geringe Mengen des untersuchten Gases giftige oder schädliche Wirkungen bedingen. Es zeigt sich aber das auffallende, dass trotz fortdauernder Zufuhr neuer Dosen des Giftes bei gleichbleibender Concentration eine Steigerung der Giftwirkung doch nur in sehr beschränktem Maasse stattfindet. In kurzer Zeit, längstens in einer Stunde, sind die Symptome zu einer gewissen Höhe entwickelt, um dann auf dieser tage- oder stundenlang annähernd gleich zu bleiben, so dass innerhalb gewisser Grenzen jeder Concentration ein bestimmter Grad der Vergiftung entspricht. Dass die Höhe der Vergiftung in der That von der Concentration und nicht von der Dauer der Einwirkung des Gases abhängt, zeigen besonders deutlich Versuche, bei denen, nach Ausbildung der Symptome, von einem höheren Kohlenoxydgehalte auf einen niedrigeren herabgegangen wurde. Trotz continuirlicher Zufuhr des Giftes nahmen die Vergiftungserscheinungen doch bedeutend ab und die Thiere erholten sich bis zu einem gewissen Grade oder auch völlig, wenn der Kohlenoxydgehalt niedrig genug war. Es ist also unmöglich, anzunehmen, wie dies Fodor gethan hat, dass im Organismus eine ununterbrochene Anhäufung des Kohlenoxydes stattfinde. Im Gegentheil muss der Organismus Mittel haben, das Gas unschädlich zu machen. In Uebereinstimmung hiermit steht auch, dass das Kohlenoxyd bei und unter 0,05 p. c. nicht die geringste wahrnehmbare Wirkung hervorbringt. So hatte insbesondere ein 72 stündiger Versuch mit einem trächtigen Kaninchen mit etwa 0,05 p. c. Kohlenoxyd ein völlig negatives Resultat. Das lebhafte Thier blieb fortwährend frisch und munter und zeigte einen höchst gesunden Appetit.

Um völlig sicher zu stellen, dass es einen messbaren Grad der Verdünnung gebe, unterhalb dessen jede Schädlichkeit des Gases erlischt, stellte Vf. auch zwei Versuche an sich selbst an. Er athmete an zwei aufeinander folgenden Tagen je 3 Stunden lang einmal Luft mit 0,021 p. c., das andere Mal Luft mit 0,024 p. c. Kohlenoxyd ein. Obwohl in den Luftproben das Gas deutlich nachweisbar war, also jedenfalls auch in seinem Blute nach Fodor's Methode nachweisbar gewesen wäre, verspürte er doch nicht die geringste schädliche Wirkung. War auch die Dauer der Versuche kurz, so scheinen sie doch für die Unschädlichkeit des so verdünnten Gases beweisend. Nach Maassgabe der Thierversuche hätten sich in dieser Zeit bereits Symptome einstellen müssen; ja, wenn im Körper wirklich eine beträchtliche Anhäufung des Kohlenoxydes stattfände, dann hätte man eine arge Vergiftung erwarten müssen, wenn man bedenkt, dass die Blutmasse eines Erwachsenen etwa 1 l Sauerstoff, resp. Kohlenoxyd zu binden vermag und in 3 Versuchsstunden mehr als 300 ccm Kohlenoxyd in die Lungen gelangten. Die Grenze der Schädlichkeit des Kohlenoxydgases liegt also wahrscheinlich bei einer Verdünnung von 0,05, sicher aber von 0,02 p. c.

Von einer beträchtlichen Anhäufung des Gases im Organismus kann keine Rede sein und es fragt sich daher, auf welche Weise sich der Körper desselben entledigt. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass das Kohlenoxydhämoglobin sich bei Körpertemperatur in beträchtlichen Massen dissociirt. Es wäre auch ohne Annahme der Abhängigkeit der Bildung desselben vo[m] Partialdrucke des Kohlenoxydes unverständlich, warum die Vogel'sche Probe auch bei [...] dung grösserer Luftmengen im Stiche lässt. Setzen wir den Fall, wir hätten in eine 20 [...] 6 ccm Kohlenoxyd gebracht und fügen 10 ccm Blut hinzu. 10 ccm Blut vermögen

1,7 ccm Kohlenoxyd zu binden; wenn also einfach das Kohlenoxyd den Sauerstoff austreiben würde, wäre mehr als 3 Mal so viel Kohlenoxyd vorhanden, um das Blut völlig zu sättigen, worauf es auch im unverdünnten Zustande die charakteristische Spectralreaction geben müsste. Aber FODOR'S Verfahren selbst ist beweisend. So vortreffliche Dienste es zum qualitativen Nachweise des Kohlenoxydes leistet, zur quantitativen Bestimmung ist es unbrauchbar. Das reducirte Palladium entspricht stets nur einem geringen Theile des vorhandenen Kohlenoxydes und zwar deshalb, weil das Blut stets nur einen kleinen Theil desselben absorbirt. Werden z. B. in eine 20 l-Flasche 2 ccm Kohlenoxyd gebracht, 10 ccm Blut zugefügt, geschüttelt, nach einiger Zeit das Blut entleert, die Reste mit Wasser ausgespült und wird dieses Verfahren mit neuen Blutproben 3 und 4 Mal wiederholt, so ist das Resultat stets das gleiche, ob jede Blutprobe 20 Minuten oder 3 Stunden mit der Luft in Berührung blieb. Alle Blutproben gaben in FODOR'S Apparate die Kohlenoxydreaction und, wenigstens die 3 oder 4 ersten, annähernd in gleicher Stärke.

Auch die insbesondere von POKROWSKY angegebene, von DYBKOWSKY bestätigte Oxydation findet zweifellos statt. Sie erfolgt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Je mehr Oxyhämoglobin neben Kohlenoxydhämoglobin in einer Blutprobe enthalten ist, um so rascher wird die Oxydation verlaufen. Bringt man von den wie oben bereiteten 4 oder 5 Blutproben die vierte oder fünfte sogleich in FODOR'S Apparat, während man die übrigen wohl verkorkt bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so ist in letzteren schon nach 6 Stunden kein Kohlenoxyd mehr nachweisbar, während die sogleich untersuchte starke Reduction bewirkte. Bei Körpertemperatur geht die Oxydation viel rascher vor sich. Im Organismus finden also jedenfalls beide Processe statt, das Ueberwiegen der Dissociation ist aber aus dem oben angegebenen Grunde wahrscheinlicher.

Nachdem durch die bisherigen Versuche festgestellt war, dass es eine Grenze der Schädlichkeit des Kohlenoxydes gebe, dass es möglich sei, nach dem Verfahren von FODOR noch eine mindestens 4 Mal kleinere Menge in der Luft nachzuweisen, durfte man hoffen, durch Untersuchungen in verschiedenen Wohn- und Heizräumen Bestimmteres über das Vorkommen und damit über die hygienische Bedeutung des Kohlenoxydes zu erfahren. Zwar fehlt es noch an einer quantitativen Methode, denn die von FODOR empfohlene ist fehlerhaft; aber wenigstens kann man auf folgende Weise gewisse Grenzwerthe erlangen. Man schüttelt 20 l Luft mit 10 ccm Blut und prüft das Blut nach FODOR auf Kohlenoxyd. Das Spülwasser davon wird im Spectralapparate untersucht. Erhält man die Reaction nach FODOR, aber die im Spectralapparate nicht, so weiss man, dass der Gehalt weniger als 0,1 p. c. und mehr als 0,005 p. c. beträgt. Ferner nimmt man 100 ccm Luft und prüft nach VOGEL. Gab die Untersuchung der grossen Luftprobe die Absorptionsstreifen, die zweite aber nicht, dann liegt der Kohlenoxydgehalt zwischen 0,1 und 0,25 p. c. Eine Luft, die mehr als 0,25 p. c. enthält, würde wohl als höchst giftig zu bezeichnen sein.

Vf. untersuchte nun die Luft mehrerer Laboratoriumsräume, eines Dampfkesselhauses, in dem eben ein leichter Kohlengeruch wahrnehmbar war, eines durch einen eisernen Ofen geheizten Wohnzimmers, dessen Bewohner während der kalten Jahreszeit an beständigem Kopfschmerz litten, der angeblich bei Heizung des Ofens sich steigerte, wodurch der Verdacht auf diesen gelenkt wurde, immer ohne Erfolg.

Dasselbe negative Resultat hatten mehrere Versuche, bei denen der eiserne Ofen eines kleinen Badezimmers stundenlang zum grössten Theile glühend erhalten wurde. Obwohl eine Luftprobe direct von der Ofenwand abgesaugt wurde, konnte man doch keine Spur von Kohlenoxyd auffinden. Wenn auch die Thatsache der Durchgängigkeit des glühenden Eisens für Kohlenoxyd feststeht, so wirkt doch bei einem eisernen Ofen die Druckdifferenz zwischen der Luftsäule im Kamin und der Aussenluft der Diffusion nach dem Vf. in bedeutendem Maasse entgegen und die etwa diffundirenden Mengen sind so gering, dass sie sich nicht nachweisen liessen. Auch wird man berücksichtigen müssen, dass die durch die glühenden Ofenwandungen in die freie Luft diffundirenden Kohlenoxydmengen bei Entzündungstemperatur mit reichlichem Sauerstoffe zusammentreffen, daher wahrscheinlicher Weise sogleich zu Kohlensäure verbrennen. Von dieser Seite droht also von den eisernen Oefen mit Bestimmtheit keine Gefahr. Ebenso liess die Untersuchung einer HAUBER'schen Luftheizung weder in der Heizkammer, noch in dem geheizten Schulzimmer die geringste Spur Kohlenoxyd erkennen, obwohl zehn der kleinen Caloriferen zur Hälfte rothglühend waren. Hiermit ist wohl der principiellen Bekämpfung der Luftheizung von diesem Gesichtspunkte aus der Boden entzogen. Ueberhaupt gelang dem Vf. der Nachweis des Kohlenoxydes bisher nur einmal, als er in ein Zimmer Leuchtgas in gemessenen Mengen einströmen und darin diffundiren liess. Bei einem Maximalgehalte von 0,007 p. c. Kohlenoxyd war dasselbe nachweisbar. Der charakteristische Leuchtgasgeruch war aber bereits deutlich, wenn auch schwach erkennbar, als höchstens 0,003 p. c. Kohlenoxyd in der Zimmerluft enthalten sein konnten. Es ergiebt sich also der Geruch empfindlicher zum Nachweise des Leuchtgases als die Reaction auf Kohlenoxyd, und ganz dasselbe zeigte sich beim Kohlendunste; auch dessen charakteristischer Geruch war wahrzunehmen, während noch kein Kohlenoxyd sich auffinden liess. (*Pol. J.* **241**. 220—24. 31. Juli.)

Ueber das Baumwollensamenöl, von Edm. Scheibe. Der Vf. hat eine Probe von gereinigtem Baumwollensamenöle untersucht und findet, dass dasselbe sehr wohl geeignet ist, in vielen Anwendungen das Olivenöl vollständig zu ersetzen.

Bei gewöhnlicher Temperatur war die Probe des Oeles klar, durchsichtig und von goldgelber Farbe. Der Geschmack war milde, ein Geruch nicht vorhanden. Das spec. Gewicht des Oeles betrug bei 17°C. = 0,9230. Es stimmt diese Zahl genau mit der in Bolley's Handbuch für technisch-chemische Untersuchungen überein, woselbst dieses Gewicht für raffinirtes gelbes Baumwollensamenöl angegeben ist, während das des farblosen Oeles höher und, zwar zu 0,9288 aufgeführt wird. Vermuthlich werden zur Erzielung der Farblosigkeit und überhaupt zur Reinigung Substanzen angewandt, welche auch wohl auf die Zusammensetzung des Oeles verändernd einwirken. Das Oel gehört nicht zu den trocknenden, dennoch lässt sich mittels der Elaidinprobe die Grenze nicht scharf ziehen; die Salpetrigsäure-Reaction tritt mit vorhergehender Bräunung der Masse langsam ein. Die Temperaturerhöhung auf Schwefelsäurezusatz war hier entschieden massgebender und betrug bei 5 Thln. Oeles und 1 Thl. Schwefelsäure 45°C., kommt also in dieser Beziehung dem Provenceröle, für welches 38—40° Temperaturzunahme angegeben wird, ziemlich nahe. Beimengungen austrocknender Oele, wie Mohn-, Lein- und Sesamöl würden eine Temperatursteigerung auf 60—70° und bei grösseren Quantitäten noch höhere herbeiführen.

Der Erstarrungspunkt des Oeles liegt einige Grad unter 0, wobei gleichmässigere und raschere Erstarrung der Masse als beim Olivenöle eintritt. Dieser Unterschied kann als nicht unwesentlich hervorgehoben werden.

Bei der Prüfung des Oeles auf freie Fettsäuren mittels eines blanken Kupferdrahtes wurde dieser selbst nach langem und mehrtägig wiederholtem Kochen nicht angegriffen, ebenso fiel die Reaction mit Lackmus negativ aus. In der weiteren Prüfung mit Säuren und ätzenden Alkalien wurde auch die Abwesenheit trocknender Oele constatirt. Mohn- und Leinöl, vor allem aber Sesamöl, zeichnen sich im Verhalten zu den genannten Reagentien durch grünliche Färbung aus, welche Eigenschaft vom Baumwollensamenöle nicht getheilt wird. Beim Mischen des Oeles mit concentrirter Schwefelsäure macht sich eine rothbraune Färbung geltend, die rasch in dunkelbraun übergeht. Durch vorheriges Mischen des Oeles mit Schwefelkohlenstoff kann man den Verlauf der Reaction verzögern, dieselbe aber um so deutlicher eintreten lassen. Die Farbenveränderungen mit conc. Salpetersäure, Salzsäure, ätzenden Laugen etc. sind weniger auffällig und erst nach längerer, oft stundenlanger Einwirkung beobachtet man dunklere Färbung. Gegen die Lösungsmittel des Provenceröles (Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff, Alkohol) verhält es sich diesem ganz analog. Die Verseifung mit Kali- oder Natronlange geht gut und verhältnissmässig rasch von statten, ebenso die Verbindung mit Bleioxyd. Mit 5 procentiger Aetzammoniakflüssigkeit entsteht ein gutes Liniment mit der officinellen Ammoniakflüssigkeit, deren spec. Gewicht 0,960 ist, tritt geringe Ausscheidung ein, welche aber beim längeren Stehen, unter zeitweiligem Schütteln, schwindet. Dieser letztere Uebelstand kann indess leicht durch einen kleinen Zusatz von Stearin beseitigt werden, was wohl in den meisten Apotheken auch bei der Linimentbildung aus Provenceröl zu geschehen pflegt. Man erzielt dadurch nicht nur ein besseres Bindungsvermögen, sondern verleiht dem Präparate auch ein weisseres gefälligeres Aussehen. Mit dem gereinigten Oele und Wachs lässt sich eine Salbe darstellen, welche in Consistenz und Farbe vollständig der aus Provenceröl dargestellten gleichkommt.

Alle diese angeführten Eigenschaften beweisen zur Genüge, wie leicht es ist, die käuflichen Provencerölsorten mit dem weit billigeren Baumwollensamenöle zu fälschen oder dasselbe jenem vollständig zu substituiren. Thatsächlich kann auch das gereinigte gelbe Baumwollensamenöl als Schmier- und Speiseöl, zu medicinisch-pharmaceutischen und manchen anderen Zwecken ebenso gut wie das Provenceröl benutzt werden.

Zur Unterscheidung beider Oelsorten möge Folgendes gelten:

1. Die Elaidinprobe, welche beim Baumwollensamenöle nach vorhergehender Bräunung des Oeles sehr unvollkommen eintritt, ist eines der wesentlichsten Unterscheidungsmerkmale (charakteristische Farbenänderung durch Einwirkung von salpetriger Säure, die am besten durch Kupferspähne in der Mischung des Oeles mit Salpetersäure erzeugt wird). Da voraussichtlich der Zusatz zum Provenceröle zum Zwecke der Fälschung in reichlichem Maasse geschehen wird, so ist diese Probe beim Nachweise von grosser Bedeutung. Bei geringeren Zusätzen tritt die Braunfärbung weniger deutlich auf, wird aber beim Erwärmen lebhafter.

2. Das spec. Gewicht des Provenceröles beträgt etwa 0,912 und ist somit bedeutend verschieden von den vorhin angegebenen specifischen Gewichten der verschiedenen käuflichen Baumwollensamenöle.

3. In dritter Linie wären auf die Erstarrungspunkte der beiden Oele verschiedener Abstammung Rücksicht zu nehmen und auf das raschere und gleichmässige Erstarren des Baumwollensamenöles. (Pharm. Ztschr. **20.** 431—35. 21. Juni.)

Ueber zwei neue vegetabilische Farbstoffe, von Savigny und Collineau. (Vgl. **80.** 560). Das *Alnein* ist aus einheimischen, sowohl wie aus ausländischen Pflanzen zu gewinnen.

Unter den einheimischen sind die Erle, die Akazie, die Birke, die Rüster, die Buche, der Schwarzdorn und der Haselstrauch zu nennen; überhaupt alle baumartigen Pflanzen, deren Saft Gerbsäure oder Gallussäure enthält. Die Vff. erhalten nun je nach der Behandlungsweise der verschiedenen Pflanzen auch verschiedene Arten mehr rothe oder mehr gelbe Alneïne. Der Farbstoff ist gegen schwache Säuren vollkommen indifferent. Alkalien verdunkeln den Farbton in hohem Grade, auch Kalkwasser erhöht die Intensität des Farbtones, doch bei weitem weniger, als die löslichen Alkalien. Saure Salze verändern den Farbton nicht. Durch Bleisalze scheidet eine Alneïnabkochung tief braune Flocken aus, Zinnsalze scheiden einen Zinnniederschlag (précipite saumon) ab. Eisensalze scheiden aus der Alneïnlösung einen grauen Niederschlag aus, dessen Ton mit der Menge des angewendeten Salzes variirt, Zinksalze wirken in ähnlicher Weise, Kupfersalze verbinden sich vollständig mit Alneïn, doch wird die Farbe bei zu grosser Menge des Salzes eine graue, durch Chromsalze erhalten die Alneïnfarben den dunkelsten Ton. Im Allgemeinen verhält sich das Alneïn wie Cachou, doch widersteht es der Einwirkung der löslichen Alkalien besser und besitzt ein grösseres Färbevermögen, als selbst die besten in der Industrie verwandten Cachouarten. Das Alneïn soll ein vollkommen reiner Stoff sein, während Cachou als ein Gemenge verschiedener Substanzen sich darstellt.

Das *Ericin* findet sich in Erica vulgaris, am reichlichsten aber in den Zweigen verschiedener Pappelarten. Es soll die verschiedenen, in der Färberei verwandten Gelbholzextracte ersetzen. Die Ericinfärbungen gewinnen an Intensität durch Behandlung mit löslichen Alkalien, sowie auch mit Kalkwasser. Säuren hellen den Farbton etwas auf, Essigsäure ist dagegen ohne Wirkung, Eisensalze fällt das Ericin broncegrün, Zinnsalze liefern mit Ericin einen prachtvollen goldgelben Lack, durch Kupfersalze wird die Ericinlösung grün, doch entsteht kein Niederschlag, die vegetabilischen und animalischen Fasern werden durch Ericin ohne Beizmittel gelb gefärbt, gebeizte Stoffe erhalten grüne Broncefarbe oder graue Töne, je nach der angewandten Beize. Das Ericin soll ein ausgiebigeres Färbevermögen als das Gelbholz des Handels besitzen, ausserdem vermag es sich mit allen Anilinfarben zu verbinden. (Chem. Ind. **4**. 221. Juli.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 45. **Chemisches Central-Blatt.** 9. Novbr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

7. Analytische Chemie.

A. Vogel, *Jodkaliumstärkenitritlösung* hinsichtlich ihres Verhaltens gegen saure Flüssigkeiten. Vf. benutzt einen stark verdünnten Jodkaliumstärkekleister, dem soviel salpetrigsaures Kali zugesetzt ist, dass die Flüssigkeit durch einige Tropfen Essigsäure tief dunkelblau gefärbt wird. Dieselbe wird durch tropfenweises Zusetzen mässig verdünnter Lösungen der meisten anorganischen und organischen Säuren und sauren Salze sofort dunkelblau gefärbt, während schwache oder sehr schwer lösliche Säuren, wie Kohlensäure, Borsäure, krystallinische arsenige Säure, Harnsäure, Carbolsäure, Gerbsäure keine Wirkung ausüben. Ausser der Stärke der Säure hat aber auch die Concentration einen wesentlichen Einfluss, und zwar derart, dass z. B. bei doppelter Verdünnung zum Hervorbringen derselben Wirkung mehr als die doppelte Menge der sauren Flüssigkeit, also absolut genommen mehr Säure nöthig ist. Vf. hat dies genauer untersucht. (Sitzungsber. d. bayr. Acad. 1881. 1; Zschr. anal. Chem. **20.** 553—54. Ende Sept.)

M. de Thierry, Ueber ein *Ureometer*. Vf. theilt in einer kurzen Notiz mit, dass er ein auf der Zersetzung des Harnstoffs durch Natriumhypobromit beruhendes Instrument construirt habe, doch kann man der Beschreibung nicht entnehmen, inwiefern es von den bereits bekannten Instrumenten der gleichen Art sich unterscheidet. (C. r. **93.** 520. [26.] Sept.).

E. W. Hilgard, Ueber *Bodenanalysen*. (Sill. Amer. Journ. [3.] **22.** 183—198. Sept.)

Edmund J. Mills, Untersuchung von *Trinkwasser*. II. Theil. Bestimmung des Gehaltes an fester Substanz. (Journ. Chem. Soc. **39.** 385—88. Aug; C.-Bl. 1881. 465.)

Walther Hempel, *Wismuthoxyd als Aufschliessungsmittel für Silicate*. Das Aufschliessen gelingt mit Leichtigkeit, wenn man ungefähr 0,5 g des Silicates mit 10 g Bismuthum subnitricum erst langsam erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, und schliesslich etwa 10 Minuten lang im Schmelzen erhält. Die erkaltete Schmelze wird mit concentrirter Salzsäure behandelt, die Lösung zur Trockne gedampft, mit Salzsäure wieder aufgenommen, die abgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat scheidet man dann den grössten Theil des Wismuthoxydes durch Verdünnen als Wismuthoxychlorid aus, filtrirt ab, wäscht aus und fällt den Rest des Wismuths aus diesem zweiten Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Die weitere Behandlung des Filtrats erfolgt nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Die Rückstände werden wieder auf Bismuthum subnitricum verarbeitet, indem man sie in einen hessischen Tiegel mit Soda schmilzt und das so gewonnene metallische Wismuth in Salpetersäure löst und mit Wasser als basisch salpetersaures Salz fällt. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 496—99. Ende Sept.)

Edmond Dreyfus, Ueber die Bestimmung des *Chlors in Bleichsalzen*. (Bull. Par. **36.** 202—5. 20. Sept. Paris. Soc. Chim.)

Eug. Perrot, Ueber die *maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure*. Diese Methode stützt sich auf folgende Facta: 1. Die Eigenschaft der Calciumphosphate, durch Ammoniak gefällt zu werden. 2. Die Unlöslichkeit der Calcium- und Magnesiumphosphate

in Essigsäure und die Unlöslichkeit der Eisen- und Aluminiumphosphate in demselben Lösungsmittel. 3. Die Eigenschaft der löslichen, sauren, sowie basischen Phosphate, Silbersalze in Form eines gelben Niederschlages wie dreibasischem Silberphosphat $(AgO)_3PO_5$ zu fällen. Dieser citronengelbe Niederschlag ist nur in Ammoniak löslich. 4. Die Leichtigkeit, mit welcher man das überschüssige Silber bestimmen kann.

Hiernach kann man folgendermassen verfahren: Man stellt sich eine Silberlösung dar, indem man 6,895 g reines Silbernitrat in destillirtem Wasser löst und das Volum auf ein Liter bringt, so dass 4,565 g Silber im Liter enthalten sind; 100 ccm dieser Lösung fällen 0,710 g Phosphorsäure. Andererseits löst man 5,414 g Chlornatrium in destillirtem Wasser auf 2000 ccm; 100 g dieser Lösung fällen 0,500 g Silber. Soll die Phosphorsäure in irgend einer Substanz bestimmt werden, so löst man diese in Salpetersäure von 1,030 spec. Gew., filtrirt, wäscht den unlöslichen Rückstand mit warmem destillirten Wasser aus und übersättigt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat durch Ammoniak. Der Niederschlag, welcher alle Phosphate enthält, wird mit ammoniakalischem, destillirtem Wasser gewaschen, dann auf dem Filter mit Essigsäure behandelt, bis sich nichts mehr löst; hierdurch werden nur die Phosphate des Calciums und Magnesiums aufgelöst. Man wäscht den unlöslichen Theil mit verdünnter Essigsäure aus, fügt dem Filtrat nebst Waschwässern Ammoniak hinzu, bis der dadurch gebildete Niederschlag beim Umschütteln sich nicht mehr auflöst, und lässt das, was jetzt ungelöst geblieben ist, durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure wieder verschwinden. Die Flüssigkeit wird in einem Ballon von 25 ccm gesammelt und darin mit 100 ccm der oben genannten Silberlösung versetzt. Es bildet sich sogleich der charakteristische Niederschlag von phosphorsaurem Silber. Nach dem Absetzen desselben titrirt man die Flüssigkeit mit der Chlornatriumlösung in bekannter Weise.

Soll in der zu untersuchenden Substanz nur die lösliche Phosphorsäure bestimmt werden, so wird dieselbe mit Wasser extrahirt. Will man die zurückgegangene Phosphorsäure bestimmen, so isolirt man dieselbe zuerst durch citronensaures Ammoniak nach bekannter Weise. (C. r. **93**. 495—496. [19.] Sept.)

E. Erlenmeyer, Zur Chemie der *Superphosphate.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 1869—70. 12. Sept. [13. Aug.] München.)

W. Fresenius, Ueber die richtige Ausführung und die Empfindlichkeit der *Fresenius-Babo'schen Methode zur Nachweisung des Arsens.* (Ztschr. anal. Chem. **20**. 522—37. Ende Sept.)

R. Kayser, Ueber *maassanalytische Bestimmung des Kali im Wein.* Man löst in 100,0 ccm Wein (Rothwein oder stark gefärbter Weisswein wird zuvor durch Kohle entfärbt) 0,7 g krystallisirte Soda ($Na_2CO_3 + 10H_2O$) und 2,0 g Weinsäure, fügt dann 150,0 ccm Weingeist von 92—94 Volumproc. unter Umrühren hinzu und lässt 24 Sunden stehen; nach dieser Zeit hat sich der gesammte Kaligehalt, mit Ausnahme einer sehr geringen Menge, die in Lösung bleibt, als Weinstein abgeschieden, denselben bringt man alsdann auf ein kleines Filter, wäscht mit soviel 50procentigem Weingeist aus, dass das Filtrat 260,0 ccm beträgt, bringt dann den Weinstein sammt Filter in ein Becherglas und erwärmt bis zur Lösung des Weinsteins. Als Lösungsgefäss benutzt man dasselbe Becherglas, in welchem die Weinsteinabscheidung stattgefunden hatte, da fast stets ein Theil des Weinsteins fest an den Wandungen desselben haftet und mechanisch sehr schwer von denselben zu entfernen ist. — Die erhaltene Weinsteinlösung thut man in einen Schüttelcylinder und bringt sie auf 200,0 ccm; hiervon nimmt man 50,0 ccm und titrirt mit $^1/_{10}$-Natron. Operirt man nach den vom Vf. angebenen Mengenverhältnissen, so hat man einfach die gebrauchte Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Na_2O (31) mit $\frac{47 \text{ (KO)}}{10\,000}$ und 4 zu multipliciren, hierzu aus später anzuführenden Gründen 0,004 zu addiren, um den Gehalt an Kali in 100,0 ccm Wein zu finden. (Rep. anal. Chem. **1**. 258. 1. Sept. Nürnberg.)

Shas. O. Curtman, *Natriumcobaltnitrit als Reagens auf Kalium.* Eine dunkelgelbpurpurne Lösung von Natriumcobaltnitrit erhält man, wenn man zu einer gesättigten Lösung von salpetrigsaurem Natrium (schwefelsäurefrei) Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction und dann etwa zu ein Zehntel salpetersaures Cobaltoxydul hinzusetzt. Diese Flüssigkeit giebt in einer concentrirten Lösung eines Kaliumsalzes augenblicklich den wohlbekannten Niederschlag des Kaliumcobaltnitrits. (Ber. Chem. Ges. **14**. 1951—52. 12. Sept. [18. Aug.] Saint-Louis.)

A. Rousselot, *Bestimmung des Kali in käuflichen Kalisalzen,* sowie in den Düngersalzen. (Bull. Par. **36**. 200—202. 20. Sept. Paris. Soc. Chim.)

Ad. Carnot, *Trennung und Bestimmung des Aluminiums, Eisens und Chroms.* Die von dem Vf. empfohlene Methode gründet sich einerseits auf die längst bekannte Wirkung der Weinsäure, welche das Aluminium in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst erhält, während das Eisen daraus als Schwefeleisen gefällt werden kann, und andererseits auf die

Eigenschaft des Aluminiumphosphats, in einer sehr schwach sauren, siedenden Flüssigkeit, selbst bei Gegenwart von Weinsäure, nahezu unlöslich zu sein. Sind beide Oxyde in salpetersaurer oder salzsaurer Lösung, so setzt man Weinsäure oder zweifach weinsaures Kali und hierauf Ammoniak hinzu und fällt das Eisen durch Schwefelammonium als Eisensulfat, welches man abscheidet und in bekannter Weise bestimmt. Zur Bestimmung des Aluminiums fügt man eine mehr als ausreichende Menge von Natriumphosphat hinzu und zersetzt hierauf die schwefelwässerstoffhaltige durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure, vermischt mit einigen Gramm essigsaurem Natron, und erhält das Ganze einige Stunden lang bei Siedehitze, wobei man sich die Flüssigkeit concentriren lässt. Hierauf filtrirt man und wäscht einige Augenblicke mit siedendem Wasser. Um die Weinsäure zu entfernen, von welcher der Niederschlag imprägnirt ist, löst man diesen in verdünnter Salpetersäure, neutralisirt mit Ammoniak, setzt einige Tropfen Phosphorsäure und einige Gramm Ammoniumacetat hinzu und erhitzt abermals eine Stunde lang zum Sieden. Der Niederschlag ist gallertartig, lässt sich aber mit siedendem Wasser bald auswaschen; er wird geglüht und entspricht dann genau der Formel $PO_5Al_2O_3$, welche 42,04 p. c. Aluminium enthält. Statt des essigsauren Natrons kann man auch ameisensaures Natron anwenden. Diese Methode eignet sich besonders zur Bestimmung des Aluminiums in Gusseisen.

Die Fällung des Aluminiums als Phosphat kann auch zur Trennung desselben von Chrom benutzt werden. Letzteres muss zuvor durch Schmelzen mit Kali und Salpeter in Chromsäure übergeführt werden. Hierauf löst man es und macht es mit Salpetersäure schwach sauer, fügt etwas phosphorsaures Natron und einige Gramm essigsaures Natron hinzu und erhitzt zum Sieden. Unter diesen Umständen wird das Aluminiumphosphat allein gefällt. Man wäscht es mit siedendem Wasser, um die Phosphorsäure zu entfernen, löst es von neuem in Salpetersäure und verfährt wie oben angegeben. Zur Bestimmung des Chroms wird die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit mit einer genügenden Menge von Aluminiumnitrat versetzt, um die Phosphorsäure völlig abzuscheiden, hierauf eine halbe Stunde lang gekocht und filtrirt. Die essigsaure Lösung versetzt man nach dem Abkühlen mit Bleiacetat und erhält alle Chromsäure als Bleichromat. (C. r. **93.** 154—56. [18.] Juli.)

Oswald Günther, Zur *Analyse des Rohzinkes.* (Ztschr. anal. Chem. **20.** 503—7. Ende Sept.)

H. N. Morse und **W. C. Day,** *Bestimmung des Chroms in Chromeisenerz.* 6—10 g Kalihydrat werden in einem schmiedeeisernen Tiegel, welcher die Form eines gewöhnlichen Porzellantiegels und etwa 100 ccm Inhalt hat, geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst, und hierauf abkühlen gelassen. Nachdem dies geschehen, wird das feingepulverte Erz (etwa 0,5 g) gleichmässig auf der Oberfläche der Schmelze vertheilt und dann abermals zum Schmelzen erhitzt. Durch öfteres Umrühren mit einem Eisenstäbchen wird die Zersetzung beschleunigt, welche nach 2—3 Stunden vollendet ist. Zuletzt erhitzt man bis zur dunklen Rothgluth. Die abgekühlte Masse wird in heifsem Wasser gelöst und die grün erscheinende Lösung erhitzt, um das aufgelöste Eisen vollständig zu fällen. Das Filtrat ist dann rein gelb; es wird mit etwas verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, die Thonerde durch Ammoniak gefällt und abfiltrirt, ausgewaschen, hierauf das Kaliumhydrat reducirt, die aufgelöste Kieselsäure durch Abdampfen zur Trockne mit einem Ueberschuss von Salzsäure unlöslich gemacht und der Rückstand wieder mit Salzsäure und Wasser aufgenommen. Es bleibt jetzt nur noch übrig, das Chrom von dem Magnesium zu trennen und als Chromsäure zu bestimmen, wobei die Vff. es am zweckmässigsten fanden, zuerst durch Bariumcarbonat zu fällen. (Amer. Chem. Journ. **3.** 163—65. Juni. Johns Hopkins Univ.)

A. Wagner, Ueber das *Verhalten von Braunstein und Chlorkalk beim Glühen mit* Chromoxyd und kohlensaurem Natron unter Ausschluss der Luft. Der Vf. schlägt vor, den Werth des Braunsteins durch die oxydirende Wirkung zu bestimmen, die er auf Chromoxyd in der Glühhitze ausübt. Die gebildete Chromsäure bestimmt der Vf., indem er den Glührückstand mit Wasser extrahirt, die Lösung nach Rose's Methode mit Quecksilberoxydulsalz fällt und den Niederschlag glüht. In derselben Weise verfährt er auch zur Werthbestimmung des Chlorkalkes. (Ztschr. analyt. Chem. **20.** 493—495. Ende September.)

A. Wagner, Ueber *Empfindlichkeitsgrenzen einiger Reactionen auf Eisen und Kupfer.* 1. Prüfung auf Eisen. Die Prüfung mit Blutlaugensalz hat ihre Grenze bei 1 : 500 000, die mit Schwefelcyankalium bei 1 : 1 600 000, die mit Gerbsäure ungefähr bei 1 : 350 000. 2. Prüfung auf Kupfer. Mit Blutlaugensalz: Grenze etwa 1 : 250 000, mit Ammoniak 1 : 25 000, mit xanthogensaurem Kali 1 : 900 000. Hiernach beschreibt Vf. das Verhalten eines Gemisches von Eisenoxyd- und Kupferoxydsalzlösungen gegen gelbes Blutlaugensalz, gegen Ammoniak, sowie gegen Blutlaugensalz nach vorheriger Entfernung des Eisenoxydes durch Ammoniak. Hierauf gründet Vf. ein Verfahren zur approximativen quan-

titativen Bestimmung von Eisen und Kupfer. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 349—57. Ende Juni.)

H. Reinhardt und **R. Ihle,** Ein neues Verfahren der *elektrolytischen Bestimmung des Zinks.* Die Fällung des Zinks geschieht selbst durch schwache elektrische Ströme vollständig, wenn man es als oxalsaures Salz anwendet oder, wenn dieses nicht löslich ist, als lösliches Kaliumzinkoxalat. Man versetzt zu diesem Zwecke die möglichst neutrale Zinksulfat- oder Chloridlösung mit überschüssigem, neutralem oxalsauren Kali, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag von oxalsaurem Zink wieder gelöst hat. Schon eine Stromstärke von 90 ccm Knallgas per Stunde genügt, um eine vollständige Fällung zu bewirken. Das oxalsaure Zink zerfällt hierbei in Zn und $2CO_2$, das oxalsaure Kali in $2CO_2$ und K_2; letzteres wirkt secundär auf Wasser ein, so dass während des Versuches am negativen Pole reichliche Wasserstoffentwickelung stattfindet. Das gleichzeitig entstandene freie Alkali dagegen wird durch die am positiven Pole sich entwickelnde Kohlensäure in doppeltkohlensaures Kali verwandelt. Zur Zersetzung diente den Vffn. eine Batterie von zehn Meidinger'schen Elementen, und die Platinelektroden hatten die bekannte, von der Mansfeld'schen Gewerkschaft empfohlene Form (spiralig gewundener Platindraht als Anode und darüber als Kathode ein Conus von Platinblech). (Journ. prakt. Chem. **24.** 193—201. Ende Aug. [Juni.] Darmstadt.)

Ed. Donath und **Jos. Mayrhofer,** *Auffindung kleiner Mengen Nickel und Cobalt.* Das Verfahren beruht darauf, das Nickeloxydul, mit Natronlauge und Jod gekocht, unverändert bleibt, während Cobaltoxydul sehr rasch in braunschwarzes Cobaltoxyd übergeht. Das ausgewaschene, alkalifreie Nickeloxydul löst sich in Ammoniak und Salmiaklösung schon bei gewöhnlicher Temperatur zum grössten Theile auf, nicht aber Cobaltoxyd. Man löst demnach den beim systematischen Gange der Analyse erhaltenen Niederschlag, der aus den Sulfiden von Nickel und Cobalt bestehen kann, in möglichst wenig Salpetersäure auf, versetzt mit überschüssiger Natronlauge und einer entsprechenden Menge festen Jodes und kocht. Bei Gegenwart von wenig Nickel neben viel Cobalt ist der Niederschlag braun bis braunschwarz, körnig, leicht absitzend, im entgegengesetzten Falle ist er entweder fast so wie reines Nickeloxydul oder schmutzig graugrün gefärbt. Er wird abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, sodann mittels des Spatels oder durch das durchstossene Filter in eine Eprouvette gebracht, hier mit Ammoniak und etwas Salmiaklösung gegen eine Minute geschüttelt und sodann abfiltrirt. Das Filtrat, welches nur Nickel enthalten kann, wird mit einigen Tropfen Schwefelammonium versetzt; eine sofort eintretende dunkelbraune Färbung, event. ein zugleich entstehender schwarzer Niederschlag zeigt das Nickel an. Der Rückstand auf dem Filter, der Cobalt neben dem Reste des Nickels enthält, wird noch einigemal mit etwas Ammoniak übergossen, sodann mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Stückchen festen Aetzkalis gekocht. Nach dem Absitzen des Niederschlages ist nun die blaue Lösung von cobaltsaurem Alkali zu beobachten, welche sich beim Stehen an der Luft jedoch bald unter Abscheidung von braunem Cobaltoxyd zersetzt. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 386—87. Ende Juni.)

Alexander E. Haswell, *Zur Scheidung und volumetrischen Bestimmung des Bleies.* Wird eine Menge mässig verdünntes Bleinitrat mit Kaliumpermanganat-Lösung und einigen Tropfen einer sehr verdünnten reinen Kalilauge versetzt und schwach erwärmt, so findet unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlages vollständige Entfärbung des Permanganates statt; ganz dasselbe Verhalten zeigt die gemischte Lösung in Gegenwart von verdünntem Ammoniak, kohlensaurem Natron und besonders rasch bei Gegenwart von aufgeschlämmtem Zinkoxyd. Diese Reaction, welche auf einer Reduction der Uebermangansäure durch Bleioxyd unter Bildung von Bleisuperoxyd (das mit dem entstandenen Manganoxydul und dem Kali eine Verbindung eingeht) beruht, hat Vf. zur volumetrischen Bestimmung des Bleies, wenn dasselbe als Nitrat in der Lösung enthalten ist, benutzt. Die Methode ist ausführbar bei Gegenwart von Alkalien, alkalischen Erden, Thonerde, Chromoxyd, Zink und Eisenoxydsalzen, welche sämmtlich ohne Einfluss auf die Titrirung des Bleies sind. Zinn und Antimon kommen nicht in Betracht, da sie beim Lösen schon als Oxyde ausgeschieden werden. In der Lösung vorhandenes Wismuth wäre durch wiederholtes Eindampfen als basisch salpetersaures Wismuth auszuscheiden. Kupfer in grösseren Mengen wirkt durch seine Farbe störend. Zur Trennung des Bleies von demselben wird ersteres durch kohlensaures Ammon und Ammoniak gefällt und nach dem Abfiltriren in Salpetersäure zur Titrirung gelöst. Kleine Mengen von Silber üben keinen nachtheiligen Einfluss aus. (Pol. J. **241.** 393—98. Anf. Sept. [Juli.] Wien.)

Ed. Donath und **Jos. Mayrhofer,** *Zur Scheidung des Cadmiums.* Vff. widerlegen die Angaben Ditte's über die beträchtliche Löslichkeit des Schwefelcadmiums in Schwefelammonium. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 384—86. Ende Juni.)

F. Mauro und **L. Danesi,** Ueber eine neue Methode zur *volumetrischen Bestim-*

mung des Molybdäns. Dieselbe beruht auf der Reduction der Molybdänsäure durch Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod, wobei, wie die Vff. constatirt haben, 127 Thle. Jod von 144 Thln. Molybdänsäureanhydrid in Freiheit gesetzt werden, nach der Gleichung:

$$MoO_3 + 2HJ = J + MoO_2J + H_2O.$$

Das abgeschiedene Jod wird mittels einer $^1/_{20}$-Normallösung von unterschwefligsaurem Natrium titrirt. (Ztschr. anal. Chem. **4.** 507—14. Ende Sept. Rom, Istituto chimico.)

A. Wagner, Ueber den *Aschengehalt von Coaks.* Antwort auf eine Kritik von einer früheren Mittheilung von WAGNER von Seiten MUCK'S. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 387 bis 389. Ende Juni.)

R. Brunner, *Neue Reaction zum Nachweise von Schwefel, resp. Nitrobenzol.* Man mischt die auf Schwefel zu prüfende Substanz mit etwas starker Kalilauge, setzt einige Tropfen käufliches Benzol und Weingeist hinzu und lässt die Mischung unter gelegentlichem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach längerer Zeit zeigt sich bei Gegenwart von Schwefel oder alkalischen Sulfiden eine röthliche Färbung. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 390. Ende Juni. [7. Febr.] Küsnach bei Zürich.)

A. Raabe, *Trichloressigsäure als empfindliches Reagens auf Eiweiss im Harn.* In ein enges Reagensglas bringt man 1 ccm des klar filtrirten Harnes, zu welchem man ein kleines Stück krystallisirter Trichloressigsäure bringt, worauf man das Ganze ohne umzuschütteln eine kleine Weile bei Seite stellt. Die Säure löst sich bald am Boden des Glases, und an der Berührungsfläche beider Flüssigkeitsschichten entsteht, wenn Eiweiss zugegen ist, eine sehr deutlich sichtbare, sehr scharf begrenzte, trübe Zone. Die Reaction ist von grosser Empfindlichkeit. Mit normalem Harn erhält man nach des Vf's. Versuchen keine Niederschläge. Nur wenn dieser sehr reich an Uraten ist, entsteht nach längerer Zeit schwache Trübung, die sich über die ganze Flüssigkeit verbreitet, sich also lebhaft von der abgegrenzten Zone des Eiweissharnes unterscheidet. Um aber auch hier alle Zweifel zu beseitigen, braucht man nur die Probe etwas zu erwärmen, was bei Präparatengläsern durch Eintauchen in heisses Wassers geschehen kann. Die durch Urate hervorgebrachte Trübung schwindet sofort, und der Harn wird vollkommen klar; war dagegen Eiweiss in Anwendung, so schwindet die Trübung nicht. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 445—47. 28. Juni.)

C. Hindenlang, *Verwendbarkeit der Metaphosphorsäure als Eiweissreagens des Harns.* Man löst ein kleines Stückchen der Säure in kaltem Wasser und setzt hiervon dem zu prüfenden, wenn nöthig, filtrirten Harn etwas zu. Die geringsten Spuren von Eiweiss werden ohne jegliches Kochen durch eine geringere oder stärkere Opalescenz oder durch Trübung des Harns nachgewiesen. Es genügt, das zur Lösung bestimmte Wasserquantum (1—3 ccm) nur wenige Secunden mit einem Stückchen der Säure in Berührung zu lassen, um eine zur Reaction hinreichend starke Lösung zu erhalten. (Berlin. klin. Wochenschr. 1881; Arch. Pharm. [3.] **19.** 56—57. Mitte Juli.)

C. Arnold, Einige *neue Reactionen der Milch.* Um gekochte von frischer Milch zu unterscheiden, sind wir auf den Geruch und Geschmack derselben angewiesen, was jedoch nur Geübten gelingen dürfte. Die QUEVENNE'sche Angabe, dass gekochte Milch später und weniger vollständig coagulirt wie ungekochte, ist häufig nicht zutreffend. Versetzt man frische Milch mit etwas Guajaktinctur, so tritt sofort oder nach wenig Secunden eine mehr oder minder intensive Blaufärbung auf, die längere Zeit bestehen bleibt. Mehr wie 20 verschiedene untersuchte Milchsorten gaben die Reaction ohne Ausnahme. Beim vorsichtigen Erwärmen der Milch auf 40—60° C. tritt die Reaction sofort ein, ebenfalls bei 70—78° C., aber schwächer, Milch, über 80° erwärmt, bleibt nach Zusatz der Guajaklösung ungefärbt, sowohl in der Wärme wie nach dem Erkalten, ebenso jede einmal aufgekochte Milch. Condensirte Milch zeigt folglich diese Erscheinung gleichfalls nicht. Die Reaction mit Guajaktinctur ist so empfindlich, dass ein Tropfen Milch, in einem Uhrglase mit einer Spur obiger Tinctur versetzt, oder ein Tropfen Milch auf Filtrirpapier gebracht und mit einem mit Guajaktinctur benetzten Glasstabe bestrichen, noch blaue Färbung annahm. Saure Milch giebt gleichfalls die Reaction, dagegen wird sie durch Mineralsäuren und kaustische Alkalien aufgehoben. Nach weiterhin angestellten Versuchen, auf die Vf. späterhin ausführlicher zurückkommen wird, ist diese Reaction dem Vorhandensein von Ozon in frischer Milch zuzuschreiben. Nicht unerwähnt will er indessen lassen, dass Emulsionen aus Mohn-, Oliven-, Ricinus- und Leinöl, nach der Pharmacopöe bereitet, gleichfalls Guajaktinctur bläuen.

Diese Uebereinstimmung der Reaction mit andern emulsiven Flüssigkeiten veranlasste ihn, zu untersuchen, ob die Milch nicht auch eine gemeinschaftliche Reaction mit dem Blute besässe. In der That wirkt sowohl frische wie gekochte Milch, analog den Blutkörperchen etc., ozonübertragend. Versetzt man eine Mischung von Jodkaliumstärkekleister und Milch mit altem Terpentinöl, so bildet sich an der Berührungsschicht sofort

eine blaue Zone, die sich rasch erweitert. Längere Zeit gekochte Milch giebt die Reaction erst nach mehreren Minuten, nach welchem Zeitraum sich auch ein Gemisch von Jodstärkekleister und Terpentinöl häufig ohne Ozonüberträger bläut. Von den Eiweisskörpern befreite Milch giebt die Reaction nicht mehr. — Versetzt man vom Caseïn durch Essigsäure befreite frische Milch mit Kalilauge und einer Spur Kupfersulfatlösung, so tritt die den Peptonen charakteristische violette Färbung nicht auf, wohl aber, wenn diese Operationen nach 12—20stündigem Stehen der Milch vorgenommen werden, wobei eine fortwährende Zunahme des Peptons durch die stets intensiver werdende violette Färbung angedeutet wird. (Arch. Pharm. [3.] **19.** 41—42. Mitte Juli. Hannover.)

Tommaso Tommasi und **Donato Tommasi**, Ueber die *Fichtenholzreaction zur Entdeckung von Phenol im Harn.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1834—36. 12. Sept. [9. Aug.])

D. Vitali, *Empfindliche Farbenreaction des Atropins und Daturins.* Uebergiesst man eine Probe dieser Alkaloide mit etwas rauchender Salpetersäure, lässt auf dem Wasserbade eintrocknen und fügt nach dem Erkalten einen Tropfen einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol hinzu, so tritt sofort eine violette Färbung auf, die bald in ein schönes Roth übergeht. Nur die violette Farbe ist charakteristisch, da z. B. auch Strychnin eine schön rothe Färbung giebt, wenn man es in gleicher Weise behandelt. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 563. Ende Sept.)

C. A. Wolff, Zur *Prüfung des Chininum muriaticum.* (Arch. Pharm. [3.] **19.** 1 bis 12. Mitte Juli. Blankenese.)

E. Duvillier und **A. Buisine**, Ueber *Trennung der zusammengesetzten Ammoniake.* (Ann. Chim. Phys. [5.] **23.** 289—356. Juli; vgl. C.-Bl. 1881. 217.)

B. Haas, Die *Prüfung des Weines auf Fuchsin, Orseille und Persio.* (Ztschr. anal. Chem. **20.** 369—74. Ende Juni. Klosterneuburg.)

C. Schneider, Die *Prüfung des Opiums bei Apothekenrevisionen.* Vortrag, gehalten in der Kreisversammlung zu Görlitz den 21. Juni 1881. (Arch. Pharm. [3.] **19.** 87—92. Ende Aug. Sprottau.)

J. Nessler, Ueber *Prüfung der gebrannten Wässer* und über Kupfergehalt derselben. Die Arbeit handelt von der Prüfung des Kirsch- und Zwetschgenwassers. (Arch. Pharm. [3.] **19.** 161—70. Ende Sept.)

Ed. Donath und **J. Mayrhofer**, Ueber die *Reactionen und über die Nachweisung des Glycerins.* (Ztschr. anal. Chem. **20.** 379—84. Ende Juni.)

H. Struve, *Zur Diagnostik von Blutflecken durch Messung der Blutkörperchen.* Vf. hat sich auf Grund der Angaben von Malinin und von Hans Schmidt veranlasst gesehen, die Bedeutung der Behandlung alter Blutflecken mit Kalilauge behufs Messung der Blutkörperchen, Grösse und Bestimmung der Thierart, von welcher das Blut stammt, wiederum eingehend zu erforschen, und findet, dass bei der Behandlung eingetrockneten Blutes mit 30—35 procentiger Kalilösung die Blutkörperchen durchaus nicht ihre normale Grösse wieder annehmen; ob überhaupt dabei eine Aufquellung der Blutkörperchen erfolgt, muss dahingestellt bleiben. Messungen einzelner Blutkörperchen, die durch gleichviel welches Reagens oder Behandlung aus eingetrockneten Blutflecken sichtbar gemacht worden sind, berechtigen durchaus nicht zu Schlüssen über die Abstammung eines Blutes. (Virchow's Arch. **83.** 146; Med. C.-Bl. **19.** 624. 13. Aug.)

Ed. Czumpelitz, *Unterscheidung der Alkaloïde.* Von der Idee ausgehend, dass die Farbenreaction bei Alkaloïden durch Wasserentziehung der angewandten Reagentien hervorgebracht werden, versuchte Ed. Czumpelitz mit gutem Erfolg das Chlorzink. Zu diesem Zweck trocknet man die zu prüfende Substanz erst vollkommen aus und befeuchtet dieselbe dann mit 2—3 Tropfen Zinkchloridlösung (1 g geschmolzenes Zinkchlorid, 30 ccm Salzsäure und 30 ccm destillirtes Wasser) und trocknet wieder im Wasserbade. Hierbei färben sich: Strychnin lebhaft rosenroth, Thebaïn gelb, Narceïn olivengrün, Delphinin rothbraun, Berberin gelb, Veratrin roth, Chinin blassgelb, Digitalin kastanienbraun, Salicin rothviolett, Santonin blauviolett, Cubebin carminroth. Die Reaction auf Strychnin tritt noch bei $^1/_{10}$ mg der salzsauren Verbindung ein; Brucin hindert die Färbung sehr und giebt ein schmutzig gelbes Product. Um die Santoninreaction zu erhalten, ist es nöthig, die santoninhaltige Flüssigkeit vor dem völligen Eindampfen mit einigen Tropfen der Chlorzinklösung zu versetzen und dann unter beständigem Umrühren einzudampfen. Salicin lässt sich auf diese Weise sehr leicht in Chinon nachweisen. (Pharm. Post. **14.** 47; Arch. Pharm. [3.] **19.** 63. Mitte Juli.)

Quinquaud, *Bestimmung des Harnstoffs* durch Titriren mit Natriumhypobromit. Der Harnstoff zersetzt sich mit Natriumhypobromit nach der Gleichung:

$$CO_2(NH_2)_2 + 3NaBrO = 3NaBr + CO_2 + N_2 + 2H_2O.$$

Dieser Annahme entsprechend, sind 3 Aequivalente Hypobromit zur vollständigen Zersetzung von 1 Aequivalent Harnstoff nöthig. Es genügt deshalb, das Hypobromit zu

bestimmen, um hiernach den Harnstoff zu berechnen. Die Bestimmung führt der Vf. maasanalytisch durch eine alkalische Lösung von arsenigsaurem Natron aus unter Zusatz von einem Tropfen Indigschwefelsäure. (C. r. **93.** 82—83. [11.] Juli.)

G. Marpmann, Kurzer Beitrag zur *Milchuntersuchung*. Vf. bewirkt das Eindampfen der Milch nicht in Schälchen, sondern in einer mit entfetteter Baumwolle, eventuell mit Glaswolle gefüllten Glasröhre, einer gewöhnlichen geraden, Chlorcalciumtrockenröhre. Dieselbe wird mit entfetteter Watte nicht zu fest gefüllt, gewogen, und die Watte mit ca. 20—30 Tropfen Milch getränkt, doch muss alle Milch von derselben aufgesogen sein. Man schiebt nun die Watte mit einer Stricknadel bis zur Hälfte der Kugel zurück und wägt die Röhre. Hierauf setzt man einen mit einer schwer schmelzbaren offnen Röhre versehenen, durchbohrten Kork in das offene Ende der Röhre ein, verbindet das andere Ende mit einem Aspirator, erwärmt das schwer schmelzbare Rohr durch eine untergesetzte Lampe und saugt warme Luft hindurch. In dieser Weise erhält man den Rückstand nach 10—15 Minuten frei von Wasser. Das Fett lässt sich der Watte durch Benzin leicht entziehen. (Arch. Pharm. [3.] **19.** 34—36. Mitte Juli. Esens.)

F. W. Clarke, Ueber die *maasanalytische Bestimmung der Wein-, Aepfel- und Citronensäure mit Kaliumpermanganat*. Nachdem sich Vf. durch einige vorläufige Versuche überzeugt hatte, dass bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Weinsäure, sowie auch auf Aepfel- und Citronensäure eine gute Endreaction erreicht werden kann, veranlasste er **Miles Beamer** zu folgenden Bestimmungen. Das Titriren wird genau so ausgeführt, wie mit Oxalsäure. Eine Lösung, welche die Weinsäure enthält, wird unter Zusatz von Schwefelsäure mit $^1/_{20}$ Normalpermanganat-Lösung versetzt. Die Farbe verschwindet etwas langsamer, als bei der Oxalsäure und verlangt eine etwas höhere Temperatur. Zwei Versuche mit weinsaurem Kalinatron ($C_4H_4KNaO_6,4H_2O$) ergaben 52,48 und 52,75 statt 51,63 $C_4H_4O_6$; zwei andere mit saurem weinsauren Kali: 79,20 und 78,88 $C_4H_5O_6$ statt 79,25. Um die Weinsäure im Brechweinsteine zu bestimmen, wurde die Lösung mit etwas überschüssigem Schwefelammonium versetzt und dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Durch Erwärmen und Filtriren wurde alles Antimon beseitigt und die Weinsäure blieb im Filtrate in einer zur Bestimmung geeigneten Form. Die Versuche erwiesen sich aber als unbrauchbar, weil sich zeigte, dass die angewendeten Salze etwas von seinem Krystallwasser verloren hatten.

Die Versuche mit Aepfelsäure wurden von **C. S. Evans** ganz in derselben Weise ausgeführt, wie die mit Weinsäure. Da kein geeignetes Salz zur Verfügung stand, wurde eine titrirte Aepfelsäurelösung, welche man mit kaustischem Natron neutralisirte, angewendet. Zwei Bestimmungen ergaben 99,89 und 100,007 p. c. der angewendeten Menge.

Die Versuche mit Citronensäure, welche **L. R. Freemann** ausführte, sind noch sehr unvollständig: die Endreaction erwies sich auch als genügend scharf, doch ist die Einwirkung zuletzt sehr langsam. Eine Analyse von Trinatriumcitrat ergab 53,36 statt 52,94 p. c. (Amer. Chem. Journ. **3.** 201—3. Juni.)

H. Pellet und **J. de Grobert,** *Bestimmung der Salicylsäure* in Nahrungsmitteln auf colorimetrischem Wege. Die von den Vffn. vorgeschlagene Methode differirt etwas von derjenigen, welche Rémont beschrieben hat. Man bereitet sich eine Reihe von acht Probirgläsern von 20—22 cm Höhe und 15—18 mm Durchmesser, in welche man der Reihe nach 1 ccm, 0,75 ccm, 0,5 ccm, 0,4 ccm, 0,3 ccm, 0,2 ccm, 0,1 ccm, 0,05 ccm einer Lösung von 1 g Salicylsäure in 1 l Wasser bringt, das Volum in alle Röhren wird durch destillirtes Wasser auf 10 ccm gebracht. Man giebt hierauf in die erste Röhre 3 Tropfen einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid (1005—1010 spec. Gew.), in die zweite und dritte 2 Tropfen, in die anderen 1 Tropfen; die Flüssigkeit der letzten Röhre braucht man nur mit einem in die Perchloridlösung getauchten Glasstabe ein wenig zu berühren. Ueberschüssiges Eisensalz modificirt die Farbe beträchtlich. Soll nun ein Wein auf Salicylsäure untersucht werden, so nimmt man 100 ccm desselben, setzt 100 ccm Aether und 5 Tropfen Schwefelsäure von 30° B. hinzu, schüttelt, lässt stehen, decantirt den Aether mittels einer Pipette oder eines Scheidetrichters und setzt, wenn die Trennung nicht ganz genau war, noch etwas Alkohol hinzu. Dies wiederholt man zweimal. Der decantirte Aether wird rasch im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand in eine Porcellanschale von 6—8 cm Durchmesser gebracht, der Ballon mit einigen Cubikcentimetern Aether ausgewaschen und die Schale eine kurze Zeit in ein bis 35—50° geheiztes Luftbad gebracht, um den Aether vollständig zu beseitigen. Hierauf setzt man 1,5 ccm einer Lösung von Aetznatron hinzu, von welcher 10 ccm gleich 0,4 g NaO sind. Diese Menge ist hinreichend, um ungefähr 0,2 g Salicylsäure zu sättigen, was einem Gehalte des Weines von 2 g per Liter entsprechen würde. Wenn der Rückstand trotz dieses Zusatzes noch sauer ist, so rührt dies namentlich von Essigsäure her. Durch Eindampfen zur Trockn[illegible] jagt man diesen Ueberschuss, während die Salicylsäure zurückgehalten [illegible] Essigsäure wird durch die Salicylsäure aus ihren Verbindungen vollstän[illegible]

Sollte der Säuregrad des Rückstandes etwas geringer sein, so verwendet man auch dementsprechend eine geringere Menge Natron zur Neutralisation. Der Rückstand von dieser zweiten Verdampfung wird mit 5 Tropfen Schwefelsäure von 30° B. und dann mit 20 ccm Benzin versetzt. Das Ganze wird in ein Probirglas gegossen und filtrirt. Hiernach nimmt man 10 ccm der filtrirten Benzinlösung, bringt sie in ein Probirglas von gleichen Dimensionen wie die obigen, setzt 10 ccm destillirtes Wasser und 1 oder 2 Tropfen verdünntes Eisenchlorid zu und schüttelt zu wiederholten Malen; wenn Salicylsäure vorhanden ist, so wird alle von der unteren wässerigen Schicht aufgenommen und bewirkt eine Violetfärbung derselben, welche man mit den Färbungen der Probirröhren vergleicht. Stimmt sie genau mit einer derselben überein, so ist die Rechnung sehr einfach. Nehmen wir z. B. an, dass die Färbung der 4. Röhre entspricht, welche in 10 ccm Flüssigkeit 0,0004 g Salicylsäure enthält, so würden in den 10 ccm Benzollösung ebenfalls 0,0004 g Salicylsäure gewesen sein, also in den 20 ccm, den sie entnommen waren: 0,0008 g für 100 ccm Wein. Der Wein würde demnach im Liter 0,008 g Salicylsäure enthalten. Steht die Färbung zwischen 1 und 2, so verdünnt man mit destillirtem Wasser, bis man genau die der Röhre 2 entsprechende Färbung erhält und notirt das zugesetzte Volum. Auch in diesem Falle berechnet sich dann der Gehalt des Weines sehr leicht.

Indem die Vff. verschiedene Mengen Salicylsäure zu verschiedenen Weinsorten hinzufügten und nach dieser Methode untersuchten, fanden sie, dass man von der Salicylsäure nur etwa 93 p. c. wiederfindet. Das Resultat muss demnach noch mit 0,93 dividirt werden. Um diese Operation zu vermeiden, braucht man nur die normale Lösung so herzustellen, dass sie statt 1 g nur 0,93 g im Liter enthält. Es wurden probeweise zwei Weinsorten analysirt, denen Essigsäure und Salicylsäure zugesetzt waren. Vff. fanden im Liter 0,085 und 0,123, während die wirklich zugesetzten Mengen 0,084 und 0,126 betrugen. Die letzte Proberöhre der obigen Reihe gestattet, noch 0,005 g Säure in 1 kg Substanz nachzuweisen, was einer Genauigkeit von 0,000005 entspricht. (C. r. **93.** 278—81. [1.*] Aug.)

F. Salomon, Ueber die *analytische Bestimmung der Stärke.* Vf. bestimmt 1. die Trockensubstanz; 2. die Gesammtmenge der Asche; 3. die in verdünnten Säuren unlöslichen Substanzen (Cellulose, stickstoffhaltige Körper) und bestimmt schliesslich die Stärke durch verdünnte Salzsäure in Zucker, welchen er quantitativ bestimmt. (Rep. anal. Chem. **1.** 274—80. 15. Sept. Braunschweig.)

F. Salomon, Ueber die *quantitativen Methoden zur Bestimmung des Phenols.* Vf. bespricht die verschiedenen, hierzu gebräuchlichen Methoden und geht namentlich auf die von Koppeschaar (**76.** 776), als die wichtigste, näher ein. Es dient hierzu eine innige Mischung von 1 Mol. bromsaurem Natrium und 5 Mol. Bromnatrium, wie man sie durch Sättigung von Natrium mit Brom und Eindampfen erhält. Durch Einwirkung von Salzsäure wird hieraus alles Brom frei, welches man im status nascens auf die zu prüfenden Phenollösungen einwirken lässt. Vf. beschreibt diese Methode genauer und macht auf ihre Vorzüge, sowie auch auf ihre Fehler aufmerksam. (Rep. anal. Chem. **1.** 197 bis 201. 1. Juli.)

H. Hager, *Qualitative und quantitative Bestimmung des Fuselöles im Weingeiste. Qualitativer Nachweis.* Der Weingeist oder Spiritus, welcher auf einen Gehalt an Fuselöl untersucht werden soll, wird, wenn er über 60 p. c. Weingeist enthält, mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt, damit Fliesspapier benetzt und, nachdem im Verlaufe einer halben Stunde der Weingeist verdunstet ist, das Papier der Prüfung durch den Geruch unterworfen. Will man den Geruch besser und länger binden, so versetzt man den schwachen Weingeist mit ca. $^1/_{10}$ seines Volums reinen Glycerins, den mehr als 60 procentigen Weingeist mit gleichviel Wasser und etwas Glycerin und nässt mit der Mischung einige Stücke Filtrirpapier. Wenn der Weingeist abgedunstet ist, was in 20 bis 40 Min. geschehen sein wird, prüft man durch den Geruchsinn. An dem Papiere haftet der Fuselgeruch selbst einige Stunden hindurch.

Ist das Fuselöl nur in geringen Spuren vertreten, so ist der Geruch zu concentriren. Dies geschieht in folgender Weise: In ein 17—20 cm langes, ca. 1,5 cm weites und an beiden Enden offenes Glasrohr schiebt man eine Rolle aus einem 15—18 cm langen und und 8—10 cm breiten Stück starken Filtrirpapieres, so dass die Enden der Rolle ca. 1 cm von der Glasrohröffnung entfernt sind, die Papierrolle aus dem Glasrohre also auf keiner Seite hervortritt.

Das Glasrohr füllt man mit der Mischung aus Weingeist, Wasser und Glycerin, indem man hierzu die eine Oeffnung mit dem Finger schliesst. Die Füllung giess man sofort wieder aus. Der Zweck ist eine vollständige Tränkung der Papierrolle mit der Mischung. Nachdem man das Glasrohr eine Viertelstunde hindurch in perpendiculärer Lage bei Seite gestellt hat, giebt man ihm eine wagerechte Lage.

Nach Verlauf von 24, 36, 48 Stunden prüft man durch den Geruch, indem man das

eine Ende des Rohres an die eine Nasenöffnung ansetzt, die andere Nasenöffnung schliesst und die Luft durch das Glasrohr in die Nase einzieht. Dieses Riechen ist nur dann vorzunehmen, wenn der Weingeist verflüchtigt ist. Eilt die Untersuchung, so muss das Glasrohr an einen Ort gelegt werden, dessen Temperatur 25°C. nicht überschreitet. Der Fuselölgeruch conservirt sich in dem Glasrohre 3 bis 5 Tage, vielleicht auch noch länger. Schliesst man die Oeffnungen des Rohres nach dem Verdunsten des Weingeistes mit Kork, so kann der Geruch Wochen hindurch conservirt werden. Hierbei sei daran erinnert, dass Fuselöl und Amylalkohol im Geruche wenig Aehnlichkeit haben, wenn auch das Fuselöl grösstentheils aus Amylalkohol besteht, dass Fuselöl einen stärkeren und unangenehmeren Geruch besitzt als reiner Amylalkohol.

Dieses Verfahren ist nicht anwendbar, wenn der Weingeist flüchtige Oele enthält, was der Geruch verrathen dürfte. In diesem Falle versetzt man 50 ccm des Weingeistes mit 5 g Glycerin und unterwirft ihn unter den Cautelen, wie sie weiter unten hervorgehoben sind, aus einem Glaskolben in der Wärme des Wasserbades der Destillation, vermischt den Destillationsrückstand mit einem gleichen Volum Wasser und filtrirt durch ein vorher genässtes Filter. Auf diese Weise wird im Filtrate nur eine Spur des ätherischen Oeles verbleiben. Das Filtrat wird, wenn es keinen Fuselölgeruch erkennen lässt, mit $^1/_4$ Volum reinem Weingeiste vermischt und damit in einem Glasrohre die Papierrolle getränkt etc. Der Fuselölgeruch prädominirt in den meisten Fällen dem Geruche nur in Spuren anwesender ätherischer Oele.

Quantitative Bestimmung des Fuselöles. Eine Methode derselben basirt auf dem Spannungsvermögen der Amyl- und Aethyl-Alkoholdämpfe und dem Siedepunkte beider Alkohole. Durch Destillation ist eine scharfe Trennung beider Alkohole von einander möglich. Gemische aus 100 g Weingeist (90 p. c.) und 10 g Amylalkohol ergaben, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln destillirt, Rückstände im Gewichte von 9,0—10,0 g. Wurde dem Weingeiste Glycerin zugesetzt, so wurde unter denselben Vorkehrungen 10,0 Amylalkohol im Rückstande erhalten, unter welchen ohne Glycerinzusatz nur 9,2 g (von 10 g) Amylalkohol als Rückstand gewonnen wurden. Die Ausschüttelung des glycerinhaltigen Destillationsrückstandes mittels Aethers verursacht viel Mühe und sehr vorsichtige Manipulationen, sowie auch Materialverlust. Da ohne Glycerinzusatz eine scharfe Scheidung möglich ist, so ist es besser, wenn nicht besondere Umstände es erfordern, ohne ihn zu experimentiren und ihn besser durch eine zweimalige Destillation zu ersetzen, d. h. das erste Destillat einer nochmaligen Destillation zu unterwerfen. Aus 100 ccm Weingeist und 10 g Amylalkohol wurde bei der ersten Destillation ein Rückstand von 9,48 g erhalten. Das Destillat einer zweiten Destillation unterworfen, ergab einen Rückstand von 0,43 g. Eine schärfere Scheidung wird die Ausschüttelung des glycerinhaltigen Rückstandes mit Aether wohl nicht ergeben, da hierbei kleine Verluste immer vorkommen werden.

Die Cautelen bei der Destillation bestehen in der Einrichtung des Apparates und dessen Einsatz in das Wasserbad nach gewissen Verhältnissen. Das Destillationsgefäss ist ein tarirter Glaskolben von 150—200 ccm Inhalt, derselbe ist mit einem Korke und Dampfableitungsrohre von 5—7 mm Weite verschlossen. Er wird so in ein Wassergefäss gesetzt, dass der Bauch ganz unter dem Deckel steht und nur ein Stück des Halses, mittels eines durchschnittenen Korkes in dem Deckel befestigt, herausragt. Das Dampfableitungsrohr geht zuerst ein Stück senkrecht in die Höhe und biegt dann scharf unter einem Winkel von 45° nach unten. Die Höhe des über dem Wasserbade wirklich herausragenden Theiles (Kolbenhals *b* und senkrechter Theil des Dampfleitungsrohres *a*) darf höchstens 20 cm betragen. Hat z. B. der hervorragende Theil des Halses des Kolbens (*b*) eine Höhe von 8 cm, so ist die Höhe des Dampfrohres (*a*) von der Randfassung des Kolbenhalses ab bis zur Biegung auf 12 cm einzurichten. Bei dieser Vorrichtung bleibt das Fuselöl vollständig im Destillationsrückstande. Es wurden vom Vf. dieselben Mischungen bei 10—12,5—15—17,5—18 cm Höhe des Apparates über dem Wasserbade vorgenommen und im Rückstande blieben 83—86—89—94—99,8 p. c. des Amylalkohols. Bei einer Höhe von 20 cm betrug der Rückstand aus 100 g Weingeist und 10 g Amylalkohol 10,2 g, bei 18 cm Höhe 9,98 g. Hiernach wäre eine Höhe von 19 cm diejenige, welche eine volle Scheidung beider Alkohole garantirt. Jene 0,2 g über das in der Mischung vorhanden gewesene Quantum Amylalkohol bestand aus Wasser, obgleich der in der Mischung vertretene Weingeist ein 92 procentiger war.

Auf den Weingeistgehalt des Spiritus ist somit Rücksicht zu nehmen und würde man bei Untersuchung eines 70—80 procentigen Spiritus 17 cm, bei einem 81—90 procent. Spiritus 18 cm, bei einem 91—95 procent. Spiritus 19 cm, bei Spiritus mit mehr als 95 p. c. Gehalt 20 cm Höhe in Anwendung bringen. Bei Weingeist unter 70 p. c. Gehalt würde immer eine zweimalige, bei schwachem Weingeiste selbst eine dreimalige Destillation nöthig sein.

Ist der Gehalt an Amylalkohol ein sehr geringer und ist man genöthigt

Spiritus der Destillation zu unterwerfen, so versieht man den Glaskolben mit einem Trichterrohre, um während der Destillation nachfüllen zu können. Diesen Trichter schliesst man mit einem Korke. Zweckmässig ist es, anfangs die Wasserbadwärme auf 90—95°C. zu erhalten und erst im zweiten Theile der Destillation die Temperatur auf 100° zu erhöhen. Die Destillation ist beendet, sobald der absteigende Theil des Dampfleitungsrohres sich völlig kalt anfühlt.

Bei Spiritus unter 70 p. c. Weingeistgehalt bleibt Wasser neben Fuselöle im Rückstande. Will man die Ausschüttelung mit Aether umgehen, so fängt man von dem Spiritus das zuerst übergehende Viertel auf und mischt es dem Destillationsrückstande zu, die Destillation fortsetzend. Wäre der wässerige Rückstand ein zu grosser, so ist die Ausschüttelung mit Aether nicht zu umgehen. Die Aetherlösung wird destillirt und ist gegen den Schluss dieser Destillation die Temperatur des Wasserbades bis auf 60° zu steigern. Die Dimension des aus dem Wasserbade hervorragenden Theiles des Apparates kann hier bis zu 10 cm ausgedehnt werden. Enthält der Spiritus ätherische Oele, so ist er auf einen Gehalt bis zu 70 p. c. mit Wasser zu verdünnen und mit 4—5 p. c. Glycerin zu zersetzen. Der Destillationsrückstand wird mit ca. 20 p. c. seiner Menge 45 procentigen Weingeistes gemischt und nach halbtägigem Beiseitestehen durch ein mit Wasser genässtes Filter gegossen, um das ätherische Oel zu trennen oder doch bis auf einen Rückhalt von geringen Spuren abzuscheiden. In einem Falle waren 6 g ätherisches Oel in einem glycerinhaltigen Rückstande von ca. 16 g. Es wurde derselbe mit 3,5 g 45 procent. Weingeiste durchschüttelt (um die Lösung des Fuselöles im Glycerin zu sichern), dann einen Tag bei Seite gestellt und nun das oben aufschwimmende Oel durch Aufgiessen und Abgiessen von Aether vollständig weggenommen. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit dem fünffachen Volum 95 procent. Weingeistes vermischt und nochmals der Destillation, wie oben angegeben, unterworfen. Der Rückstand enthielt kaum noch Spuren flüchtigen Oeles und das Fuselöl wurde nun mit Aether ausgeschüttelt und in einer Menge non 0,32 g aus 1 l Schnaps gesammelt.

Ein anderer Modus der Trennung des ätherischen Oeles von der Glycerin, wenig Weingeist, Wasser und Fuselöl enthaltenden Flüssigkeit besteht darin, mit letzterer ein Becherglas zu ca. $1/5$ seines Rauminhaltes zu füllen, hierauf etwas Paraffin oder feine Wachsschnitzel hinzuzugeben, das Gefäss mit Deckel (Trichter mit abgesprengtem Rohre, Spitze nach unten) zu schliessen und endlich im Sandbade bis zur Schmelzung des Wachses zu erhitzen, so dass der obere Theil des Becherglases und der Deckel kaum heiss werden. Das schmelzende Wachs nimmt das ätherische Oel vollkommen auf und bildet damit erkaltet eine starre Masse, von welcher die Flüssigkeit abgegossen werden kann und welche abgewaschen und mit Filtrirpapier abgetrocknet durch ihr Mehrgewicht die Menge des ätherischen Oeles bestimmen lässt. Wäre der Destillationsrückstand sehr unrein, enthält er Salze, Zucker, Schleime, so ist er mit Aether auszuschütteln und die Aetherlösung in einem tarirten Becherglase, welches mit einem Trichter ohne Abflussrohr geschlossen ist, der freiwilligen Verdunstung an einem lauwarmen Orte zu überlassen, bis der Aethergeruch verschwunden ist. Ein Verlust an Amylalkohol war hierbei in zwei Experimenten nicht zu erkennen, wohl aber, wenn die Abdunstung ohne aufgesetzten Trichter vor sich ging. (Pharm. Centralh. **22.** 265—69. 23. Juni.)

Ueber das Vorkommen von Peptonen in den Pflanzen,

von

E. Schulze und J. Barbieri.

Seitdem v. Gorup-Besanez u. A. in keimenden Samen und anderen Pflanzentheilen eiweisslösende Fermente aufgefunden haben, ist das Auftreten von Peptonen im Pflanzenorganismus zu erwarten; ein directer Nachweis dieser Stoffe ist jedoch bis jetzt erst in wenigen Fällen erbracht worden. Was speciell die Futterpflanzen betrifft, so hat Kern* in den Extracten aus Luzerne- und Wickenheu Peptone

* Einige Bemerkungen, welche wir vor kurzem in den Landw. Versuchsstationen **26.** 230 und 234 über Kerns Angaben gemacht haben, können infolge einer nicht ganz deutlichen Fassung die Meinung erwecken, dass wir an dem Vorhandensein von Peptonen in den von

aufgefunden; er vermuthet jedoch, dass dieselben sich erst während der Darstellung der Extracte (vielleicht unter dem Einflusse von Fermenten) gebildet hatten. In einer durch KERN's Mittheilungen veranlassten Arbeit kommt KELLNER (Landw. Versuchsst. **24.** 439) zu der Schlussfolgerung, dass in den grünen Futterpflanzen Peptone im Allgemeinen nicht vorhanden sind und sich auch während der Extraction nicht bilden, wenn man die letztere in geeigneter Weise vornimmt; denn die von ihm aus Rothklee, Lucerne, Sorgho und verschiedenen Grasarten dargestellten Extracte enthielten nach der Fällung mit Phosphorwolframsäure (welche bekanntlich sowohl Eiweissstoffe wie Peptone niederschlägt) fast ebenso viel, in einigen Fällen sogar noch etwas mehr Stickstoff, als wenn sie nur zur Beseitigung der Eiweissstoffe mit Bleizucker versetzt worden waren. KELLNER glaubt, dass wohl nur während des Keimungsstadiums Peptone auftreten. In Malzkeimen vermochte er dieselben leicht nachzuweisen, indem er den wässerigen Auszug mit Phosphorwolframsäure versetzte, den Niederschlag mit Barytwasser behandelte und die so erhaltene Lösung zur Prüfung auf Peptone verwendete. In derselben Weise konnten wir (Landw. Versuchsstat. **26.** 236) Peptone in Lupinenkeimlingen nachweisen; die davon vorhandene Quantität mussten wir aber für sehr gering erklären, weil die wässerigen Extracte nach dem Versetzen mit Gerbsäure (durch welche Peptone gefällt werden) noch ungefähr ebenso viel Stickstoff enthielten, als wenn sie nur mit einem Eiweissfällungsmittel behandelt worden waren.

Es erschien uns wünschenswerth, über diese Frage noch einige weitere Versuche auszuführen *, um so mehr, als wir dabei die Erfahrung benutzen konnten, welche F. HOFMEISTER in jüngster Zeit über die zum Nachweise der Peptone einzuschlagenden Wege gesammelt hat.

In einer Abhandlung, welche unter dem Titel „zur Lehre vom Pepton" vor kurzem zur Veröffentlichung gelangte (Ztschr. für physiol. Chem. 4. 253; Chem. C.-Bl. 1880. Nr. 39 und 40), kommt der genannte Forscher zu dem Schlusse, dass zum Nachweise von Peptonen in thierischen Flüssigkeiten (z. B. im Harn) eigentlich nur die sogen. Biuret-Reaction (d. h. die Rothfärbung alkalisch gemachter Peptonlösungen nach Zusatz von Kupferlösung) sich eignet — auch diese aber nur dann, wenn die betreffenden Flüssigkeiten frei von Eiweissstoffen sind (da letztere eine ganz ähnliche Reaction geben). Das Entstehen eines Niederschlages nach dem Zusatze von Phosphorwolframsäure oder von einem der anderen sogen. Alkaloidreagentien kann für sich allein nicht als ein Beweis für das Vorhandensein von

---

KERN untersuchten durch längeres Kochen erhaltenen Extracten zweifelten. Wir wollen die gegenwärtige Gelegenheit benutzen, um hervorzuheben, dass eine solche Meinung irrig sein würde. KERN hat in den betreffenden Extracten die Peptone mittels der Biuretreaction nachgewiesen, welche in diesem Falle nur auf Peptone gedeutet werden kann, da die Eiweissstoffe nach den von KERN gemachten Angaben vollständig abgeschieden worden waren. Etwaige Einwände können sich also nur gegen die Art und Weise (Stickstoffbestimmung in dem von Eiweiss befreiten Extract) richten, in welcher KERN die Quantität der vorhandenen Peptone festzustellen gesucht hat. Uebrigens giebt KERN selbst die betreffenden Zahlen, wenigstens für das Wickenheu, nur mit Vorbehalt.

* Eine Entscheidung der Frage, in welcher Menge und in welcher Verbreitung Peptone in den Pflanzen vorkommen, ist, abgesehen von anderen Gründen, schon deshalb von Interesse, weil diese Stoffe bei dem in der Futteranalyse einzuschlagenden analytischen Gange event. zu berücksichtigen sind. Man hat sich in neuerer Zeit bemüht, Methoden ausfindig zu machen, mittels deren man den Gehalt der Futtermittel an Eiweissstickstoff mit möglichster Zuverlässigkeit bestimmen kann; wir erinnern z. B. an die im Journ. für Landw. 1880. 103 veröffentlichten Arbeiten STUTZER's. Es liegt nun auf der Hand, dass die nach diesen Methoden gefundenen Zahlen für sich allein nur einen relativ geringen Werth besitzen würden, falls in den Pflan[illegible] Peptone, Stoffe von gleichem Nährwerthe wie die Eiweisssubstanzen, in grösserer Qua[illegible] handen wären; es müsste die Bestimmung der letzteren hinzutreten.

Peptonen * angesehen werden, da die genannten Reagentien in der Regel auch in Eiweiss und Pepton freien thierischen Flüssigkeiten Fällungen hervorbringen. Auch andere Peptonreactionen, so z. B. die Rothfärbung mit dem MILLON'schen Reagens, können nicht als sicher betrachtet werden.

Die Empfindlichkeit der Biuret-Reaction wird natürlich sehr verringert, sobald die zu prüfenden Flüssigkeiten gefärbt sind. In diesem Falle lassen sich geringe Peptonmengen nur dann sicher nachweisen, wenn man dieselben zuvor zur Abscheidung bringt. HOFMEISTER empfiehlt für letzteren Zweck die Ausfällung mittels Phosphorwolframsäure. Er versetzt die zuvor vom Eiweiss befreiten und stark angesäuerten Flüssigkeiten mit einer mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium, bringt den entstandenen Niederschlag sofort auf's Filter und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure aus. Sodann wird der Filterinhalt in eine Schale gebracht, mit festem Barythydrat und Wasser auf's innigste verrieben und kurze Zeit erwärmt. Zu der von den unlöslichen Barium-Verbindungen abfiltrirten barythaltigen Flüssigkeit fügt man direct einige Tropfen Kupferlösung; das Eintreten einer rothen oder violetten Färbung zeigt die Anwesenheit von Pepton an. Man kann aber auch so verfahren, dass man die Lösung durch Schwefelsäure von Baryt befreit, und sodann verdünnte Natronlauge und Kupfersulfat zufügt; indessen bietet dieses Verfahren keinen besonderen Vortheil von dem früheren dar.

Statt der sauren Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium kann man nach den Versuchen HOFMEISTER's zur Abscheidung der Peptone auch Gerbsäure anwenden, welche gleichfalls ein ausgezeichnetes Peptonfällungsmittel ist. Reine salzfreie Peptonlösungen geben allerdings nach HOFMEISTER's Versuchen bei geringer Concentration mit Gerbsäure nur eine opalisirende Trübung, keinen Niederschlag; ein solcher entsteht aber sofort, wenn man ein Neutralsalz, z. B. Magnesiumsulfat, zufügt. Dass es in thierischen Flüssigkeiten oder in Pflanzenextracten an den zur Bildung des besprochenen Niederschlages erforderlichen Mineralstoffen jemals fehlen wird, ist kaum zu erwarten; um jedoch ganz sicher zu gehen, kann man nach dem Gerbsäurezusatze noch etwas Magnesiumsulfat zufügen. Auch empfiehlt HOFMEISTER die so erhaltenen Niederschläge mit Wasser auszuwaschen, welchem etwas Gerbsäure und etwas Magnesiumsulfat beigemischt ist. Durch Zerlegung der Gerbsäureniederschläge mit Barytwasser erhält man eine Flüssigkeit, welche man zur Prüfung auf Peptone verwenden kann.

---

* In einer späteren Mittheilung (Ztschr. f. physiolog. Chem. **5.** 67—74) giebt HOFMEISTER jedoch an, dass Kreatinin, Xanthin und einige andere, durch Phosphorwolframsäure fällbare Körper, welche in thierischen Flüssigkeiten vorkommen, durch eine nur mit Essigsäure angesäuerte Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium nicht gefällt werden, während Peptone damit einen Niederschlag geben. Wenn also z. B. Harn beim Versetzen mit einer solchen Lösung eine Fällung giebt, so ist es wahrscheinlich, dass er peptonhaltig ist. Doch betrachtet H. diese Prüfung nur als eine vorläufige; ein sicheres Resultat kann nur durch nähere Untersuchung des Niederschlages gewonnen werden.

Eine mit Essigsäure versetzte Lösung des phosphorwolframsauren Natriums kann auch bei der Pflanzenanalyse unter Umständen mit Vortheil statt der Phosphorwolframsäure Verwendung finden; wir haben uns überzeugt, dass durch dieselben z. B. auch Ammoniaksalze nicht gefällt werden. Ob indessen durch eine solche Lösung Peptone ebenso vollständig ausgefällt werden, wie durch eine mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Lösung oder durch die reine Phosphorwolframsäure, ist fraglich. Ein von uns angestellter Versuch ergab kein günstiges Resultat, als ein peptonhaltiger Keimpflanzenextract mit der genannten Lösung in Ueberschuss versetzt und dann filtrirt wurde, gab das Filtrat auf Zusatz von Phosphorwolframsäure noch eine Fällung, welche sich als peptonhaltig erwies.

Mittels dieser Verfahren* vermochte H. noch sehr geringe Peptonmengen, welche einem an sich peptonfreien Harn zugesetzt worden waren, nachzuweisen. Er erhielt noch deutliche Reaction, wenn der Peptongehalt des Harns nur auf 0,15 bis 0,2 pro Liter gebracht worden war; bei Anwendung der Phosphorwolframsäure liess sich sogar 0,1 g im Liter noch eben nachweisen, obwohl allerdings in diesem Falle die Reaction nur eine ausserordentlich schwache war. Geringere Peptonmengen liessen sich aber nicht mehr nachweisen.

Mit dem Nachweise der Peptone auf diesem Wege lässt sich nun auch nach HOFMEISTER's Angaben eine quantitative Bestimmung derselben auf colorimetrischem Wege verbinden, indem man die Färbungen, welche die peptonhaltigen Flüssigkeiten nach Zusatz von Kupferlösung annehmen, mit einer Farbenscala vergleicht, welche man sich durch Kupfer- und Natronzusatz zu Peptonlösungen von genau bekanntem Gehalte hergestellt hat. H. giebt an, dass diese Methode namentlich dann geeignet ist, wenn die zu prüfenden Peptonlösungen stark verdünnt und vollkommen farblos sind.

Wir haben eine Reihe von Pflanzensäften und Pflanzenextracten theils direct, theils mittels des von H. empfohlenen Phosphorwolframsäure-Verfahrens (welches übrigens von der von KELLNER, sowie von uns selbst bei Untersuchung von Keimpflanzen schon früher angewendeten Methode nicht wesentlich verschieden ist) auf Peptone untersucht. Da wir zugleich auch colorimetrische Bestimmungen in der im Vorstehenden erwähnten Weise auszuführen wünschten, so bedurften wir als Vergleichsobject eines möglichst gereinigten Peptonpräparates. Wir stellten uns daher Fibrinpepton in folgender Weise dar.

Frisches Blutfibrin wurde in einem geräumigen Kolben mit 0,2 p. c. = Salzsäure übergossen.

Nachdem es sich vollständig in eine aufgequollene durchscheinende Masse verwandelt hatte, wurde eine genügende Quantität eines sehr wirksamen käuflichen Pepsinpräparates (bezogen von H. SITTEL in Heidelberg) zugefügt, der Kolben in ein auf 45—50° erhitztes Wasserbad eingesenkt und darin so lange gelassen, bis Proben der Flüssigkeit beim Neutralisiren nur noch einen geringen flockigen Niederschlag gaben (dieser Punkt war schon nach ca. 24 Stunden erreicht, doch liessen wir in einem Falle die Einwirkung 48 Stunden lang dauern).

Die Flüssigkeit wurde sodann neutralisirt, aufgekocht und filtrirt, das Filtrat auf ein geringes Volum eingedampft und mit viel Weingeist versetzt. Der flockige Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen, abgepresst und in Wasser gelöst, die Lösung zur Entfernung der Salze auf einen Dialysator gebracht und hier bei häufigem Wechseln des äusseren Wassers so lange belassen, bis das Diffusat nur noch äusserst schwache Chlorreaction zeigte (die Diffusate wurden eingedampft; es zeigte sich, dass in dieselben nur verhältnissmässig wenig Pepton übergegangen war, was mit den von MALY gemachten Angaben übereinstimmt).

Die auf dem Dialysator zurückgebliebene Flüssigkeit konnte noch nicht als eine reine Peptonlösung betrachtet werden, denn sie gab noch eine Fällung mit Essigsäure und Ferrocyankalium. Wahrscheinlich enthielt sie noch denjenigen Körper, welcher von KÜHNE als Hemialbumose, von SCHMIDT-MÜLHEIM als Propepton bezeichnet worden ist, und welcher vermuthlich als Uebergangsstufe zwischen

* Es ist vielleicht nützlich, an dieser Stelle noch darauf aufmerksam zu machen, dass nach HOFMEISTER's Versuchen das früher zur Abscheidung der Peptone häufig angewendet[illegible] der Ausfällung mit Alkohol nur bei Anwesenheit grösserer Peptonmengen zur[illegible] die genannten Stoffe in verdünntem Weingeiste durchaus nicht ganz unlöslic[illegible]

Eiweiss und Pepton steht*. Zur Reinigung erhitzten wir daher unsere Peptonlösung mit frisch gefälltem Bleihydrat unter Zusatz einiger Tropfen von Bleiacetat. Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit, eingedunstet und mit Weingeist gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, dann zur Entwässerung mit absolutem Alkohol verrieben und mehrere Tage damit in Berührung gelassen**, hierauf wieder abfiltrirt, mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er bildete nun eine weisse, leicht zerreibliche, in Wasser leicht lösliche Masse.

Bei Darstellung eines zweiten Präparates verfuhren wir in der gleichen Weise, nur wurde das Coagulum, welches wir aus der mit Blei behandelten Flüssigkeit durch Weingeist erhielten, noch einmal in Wasser gelöst, wieder mit Weingeist gefällt und diese Operation noch einmal wiederholt.

Ein drittes Präparat endlich stellten wir uns aus den in früher beschriebener Weise erhaltenen Diffusaten dar. Dieselben wurden auf ein geringes Volum eingedunstet und sodann, um wenigstens den grössten Theil der beigemengten Salze zu entfernen, wieder auf einen Dialysator gebracht; die Dialyse wurde aber schon nach 24 stündiger Dauer beendigt. Sodann fällten wir die auf dem Dialysator zurückgebliebene Peptonlösung mit Weingeist, lösten den Niederschlag wieder in Wasser, fällten noch einmal mit Weingeist, entwässerten schliesslich den Niederschlag ebenso wie die früheren durch längere Behandlung mit absolutem Alkohol und trockneten über Schwefelsäure.

Die so erhaltenen drei Fibrinpepton-Präparate zeigten in ihrem Verhalten keine wesentliche Verschiedenheit. Ihre Lösungen gaben die Biuretreaction noch bei sehr starker Verdünnung. Bei einer Concentration von 1 : 5000 war die Färbung in Schichten von 3—4 cm Durchmesser (in einem Probirröhrchen beim Hindurchsehen) noch schwach sichtbar, bei einer Concentration von 1 : 10 000 nicht mehr unter solchen Verhältnissen, wohl aber noch dann, wenn man die Lösung in ein kleines Becherglas von ca. 50 ccm Inhalt goss und dasselbe auf ein weisses Blatt Papier stellte (die Färbung war bei Zusatz von wenig Kupferlösung eine rothe, ging aber bei stärkerem Zusatze in rothviolet über. Mit Essigsäure und Ferrocyankalium gaben die Lösungen keine Fällung***, auch nicht mit Bleiacetat und Kupfersulfat. Phosphorwolframsäure gab sofort einen flockigen Niederschlag; noch in einer auf 1 : 50 000 verdünnten Lösung brachte das genannte Reagens eine wahrnehmbare Trübung hervor; beim Stehen setzten sich Flocken ab. Als ebenso empfindlich erwies sich aber Gerbsäure; auch diese erzeugte in einer auf die gleiche Verdünnung gebrachten Peptonlösung noch eine Trübung.

---

* Einige Angaben über diesen Körper (als dessen Entdecker BENCE JONES genannt wird) sind vor kurzem von SCHMIDT-Mülheim und E. SALKOWSKY in Virchow's Archiv 81, 552—567 und 575—578 (kurz reproducirt in den Berichten der chem. Ges. 1881. 114) gemacht worden. Nach E. SALKOWSKY besitzt das Propepton folgende Eigenschaften: Es ist fällbar durch Salpetersäure, durch Essigsäure, durch einen Ueberschuss von concentrirter Kochsalzlösung, durch Gerbsäure, endlich auch durch Essigsäure und Ferrocyankalium. Es giebt mit Natronlauge und Kupfersulfat die Biuretreaction, sowie auch Rothfärbung beim Erhitzen mit dem Millon'schen Reagens. Mit Salpetersäure färbt es sich gelb.

** Dieses Verfahren haben wir nach RITTHAUSEN's Vorschlag schon früher mit Erfolg angewendet, um den aus Samen abgeschiedenen Eiweissstoffen eine solche Beschaffenheit zu ertheilen, dass sie beim Trocknen nicht hornartig werden, sondern eine lockere Beschaffenheit behalten; es lässt sich, wie aus den oben gemachten Angaben hervorgeht, mit gleichem Erfolge auch bei der Darstellung der Peptone verwenden.

*** Das aus den Diffusaten abgeschiedene Pepton gab, auch wenn es nicht zuvor einer Reinigung durch Behandlung mit Bleihydrat unterworfen war, keine Fällung mit Essigsäure und Ferrocyankalium. Diejenige Substanz, deren Anwesenheit das Eintreten jener Reaction verursachte, war also nicht durch das Pergamentpapier hindurch gegangen.

Um auch ein Peptonpräparat von vegetabilischem Ursprunge zum Vergleich
ı haben, behandelten wir die nach RITTHAUSEN's Methode aus Lupinen darge-
ellte, und von dem genannten Forscher bekanntlich als Conglutin bezeichnete
iweisssubstanz in analoger Weise wie das Blutfibrin mit Pepsinlösung und rei-
gten das Product in derselben Weise wie das Fibrinpepton. Das so gewonnene
räparat war dem Anscheine nach nicht so rein, wie das Fibrinpepton, denn seine
ösung gab noch eine Fällung mit Essigsäure und Ferrocyankalium; es gab aber
e Biuretreaction ebenso stark wie jenes (die auf 1 : 1000, 1 : 2000 etc. verdünnten
ösungen nahmen auf Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat die gleichen Far-
ntöne an, wie Fibrinpeptonlösungen von gleicher Concentration). Gegen Gerb-
ure und Phosphorwolframsäure verhielt sich das Präparat ebenso wie das
ibrinpepton.

Stark verdünnte Lösungen zeigen das von HOFMEISTER für reine Peptonlö-
ngen angegebene und früher schon erwähnte Verhalten: Gerbsäure brachte eine
ıalisirende Trübung hervor, welche auf Zusatz einer Salzlösung zur flockigen
illung wurde.

Endlich haben wir noch nach den von HOFMEISTER (Ztschr. phys. Chem. **2.**
)9) gegebenen Vorschriften durch längeres Kochen von Gelatine mit Wasser
eimpepton dargestellt*. Auch diese gaben die Biuretreaction ungefähr ebenso
ark, wie die anderen Peptonpräparate; doch spielte die Färbung in's Blauviolette.
ie wässerige Lösung wurde noch bei sehr starker Verdünnung durch Phosphor-
ılframsäure und Gerbsäure gefällt.

Im Anschlusse an die im vorigen über das Verhalten unserer Peptonpräpa-
te gemachten Angaben mögen noch die Resultate erwähnt werden, welche wir
im Zusammenbringen dieser Substanzen mit bromirter Natronlauge und salpetri-
r Säure erhielten. Beide Reagentien wirkten zersetzend, doch war die in Frei-
it gesetzte Stickstoffmenge keine sehr beträchtliche, wie die nachfolgenden Zahlen
weisen:

1. 0,200 g Fibrinpepton (in wasserfreiem Zustande in Rechnung gestellt) gaben
im Schütteln mit bromirter Natronlauge im Azotometer:

a. 2,1 ccm Gas bei 18,5° und 720 mm Bar.
b. 2,0 „ „ „ 13 und 720 „ „

Bei längerem Stehen und wiederholtem Umschütteln vermehrte sich die Gas-
enge noch ein wenig, aber doch nur um einige Zehntelcubikcentimeter.

Die gleiche Menge Fibrinpepton gab beim Behandeln mit Kaliumnitrit und
rdünnter Schwefelsäure nach SACHSSE-KORMANN's Verfahren:

6,8 ccm N bei 19° und 720 mm Bar.

ährend des Versuches trat starkes Schäumen ein, so dass die Bestimmung nur
it Mühe zu Ende geführt werden konnte.

2. 0,3034 g Leimpeptone (als Trockensubstanz in Rechnung gestellt) gaben
it bromirter Natronlauge im Azotometer:

2,8 ccm Gas bei 13° und 723 mm Bar.

---

* Die so erhaltene Substanz ist nach HOFMEISTER's Angaben ein Gemenge von zwei, in
rer Zusammensetzung verschiedenen Peptonen. Eine Trennung derselben haben wir nicht aus-
führt; für unsere Versuche bedurfte es einer solchen nicht; wir konnten das Gemenge direct
rwenden.

Bei mehrstündigem und wiederholtem Umschütteln vermehrte sich das Gasvolum noch ziemlich bedeutend (um etwas mehr als 2 ccm.)

Beim Behandeln mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure nach SACHSSE-KORMANN's Verfahren gaben 0,203 der Substanz:

3,0 ccm Stickstoff bei 15° und 727 mm Bar.

(Fortsetzung folgt.)

Patente: J. und C. BALLATSCHEANO und H. TRENK, Berlin. *Verfahren zum Gerben von Häuten.* Die gereinigten Blössen passiren drei Bäder: 1. eine Lösung von chromsaurer Thonerde in Holzessig, 2. eine conc. Lösung von Weinstein und Nickelammoniumchlorid, 3. eine Lösung von 1—2 Thln. Tannin in 1000 Thln. Wasser und 20—25 Thln. Holzessig. (D. P. 11031 vom 10. Jan. 1880.) — G. BARHAM, London. *Lactometer.* Das Aräometer giebt nicht das spec. Gewicht an, sondern ist mit zwei Scalen versehen, deren eine den Procentgehalt der Milch, deren andere den Procentgehalt an Wasser angiebt. (E. P. 603 vom 11. Febr. 1880.) — L. BECKERS, Spandau. *Verfahren zur mechanischen Einführung von Kautschuk in schwefelflüchtige Kohlenwasserstoffe.* Die über 250° destillirenden Rohöle werden mit dünn gewalzten Kautschukstreifen vermischt, welche sich nach 8 Tagen darin lösen. (D. Pat. 13307 vom 27. Juni 1880.) — B. BERNHARDI, Stassfurt. *Combination der Fabrication von Schönit, resp. schwefelsaurem Kali mit der Gewinnung von Chlorkalium.* Anwendung von Laugen, welche von der Fabrication des Schönits herstammen, statt des Wassers. (D. P. 12498 vom 13. April 1880.) — C. G. BJÖRKMANN, London. *Explosivstoff.* Glycerin mit $^1/_3$ Glykose oder einem anderen Kohlehydrate wird nitrirt und dann mit sauerstoffhaltigen und brennbaren Körpern gemischt, so dass ein Pulver entsteht. (E. Pat. 2483 vom 19. Juni 1880.) — G. BORSCHE, Leopoldshall. *Verarbeitung von Kaïnit.* (D. P. 11028 vom 4. Dec. 1879.) — R. BRULLÉ und A. LECLERC, Paris. *Gewinnung von Ammoniak und Ammoniaksalzen aus Urin* u. dergl. Die Flüssigkeit fliesst in dünner Schicht über eine erwärmte Fläche und begegnet dabei einem starken Luftstrome, wodurch Ammoniak und Ammoniumcarbonat abdestillirt werden. (E. P. 1086 vom 13. März 1880.) — H. BRUNNER, Widnes. *Sodafabrication.* Entfernung verschiedener Verunreinigungen aus den Laugen durch Zusatz von Natriumnitrat oder Carbonaten schwerer Metalle. (E. P. 5228 vom 22. Dec. 1879.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 46. **Chemisches Central-Blatt.** 16. Novbr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

J. B. Oster, *Galvanisches Element.* Ein kräftiges galvanisches Element erhält man auf folgende Weise: Eine etwa 3—4 mm dicke, 1 dm breite und 2 dm lange Bleiplatte (gewalztes Blei) bedeckt man mit einer eben so dicken Schicht Bleihyperoxyd des Handels. Hierüber deckt man einen Flanelllappen, welchen man durch Ueberfalzen der Bleiplatte fest klemmt. Nun rollt man, nachdem Anode von Kupferdraht angelöthet ist, zu einer festen Rolle zusammen. Diese Rolle umgiebt man mit einem Bleimantel in Form der Thonzelle, durch Biegen von gewalztem Blei gemacht, unten zugedrückt, damit das Bleihyperoxyd nicht herausfallen kann. Stellt man diese Rolle in eine Zelle von Thon mit stark verdünnter Schwefelsäure und in den Becher von Glas mit eben solcher Schwefelsäure amalgamirte Zinkstäbchen, so erhält man ein Element, welches noch nach vier Tagen an der Magnetnadel in der Bussole einen Ausschlag von 70° giebt. Es treten keine belästigenden Gase auf und das Blei wird weiss (Decke von schwefelsaurem Bleioxyd). Vf. ist auf die Zusammensetzung dieses Elements bei dem Versuche, einen Faure'schen galvanischen Accumulator zu machen, gekommen und hat Patent zur Anmeldung gebracht. (Pharm. C.-H. **22.** 469. 20. Oct. Weilmünster.)

C. R. A. Wright, E. H. Rennie und **A. E. Menke**, Beiträge zur *chemischen Dynamik.* Die verschiedenartigen Einflüsse, welche auf den Verlauf einfacher chemischer Processe sich geltend machen und sowohl die Temperatur, wie die Geschwindigkeit der Reductionen von Metalloxyden oder der Oxydation von Metallen modificiren, sind von C. R. Adler Wright in einer Reihe von Experimenten untersucht worden, die er theils mit Luff, theils mit Rennie, theils mit Menke ausgeführt hat. Sie sollten Beiträge zur chemischen Dynamik liefern und wurden in einzelnen Berichten der Chemical Society mitgetheilt (vrgl. S. 49). Am Schlusse des vierten Berichtes fasst Wright die hervorragendsten Ergebnisse aller in dieser Untersuchung ausgeführten Experimente in folgende Sätze zusammen: Wenn auf ein Metalloxyd unter constanten (oder annähernd constanten) Bedingungen ein reducirendes Agens einwirkt, dann ist 1. in vielen Fällen die Existenz einer „chemischen Induction“ zu verfolgen, d. h., die Wirkung ist anfangs gering, oder selbst null (Periode der Incubation), aber sie beginnt nach einer längeren oder kürzeren Zeit und schreitet mit beschleunigender Geschwindigkeit vorwärts, bis andere verzögernde Einflüsse (wie die mechanische oder andere Wirkung der Producte der Reaction) die Geschwindigkeit der Reduction bestimmen, im Wachsen aufzuhören und wieder abzunehmen.

2. Die Incubationsperiode ist, wenn messbar, um so kürzer, je höher die Temperatur. Die Geschwindigkeit der Reduction, die nach einer gegebenen Zeit erreicht ist (bevor die verzögernden Einflüsse merklich ins Spiel kommen), ist um so grösser, je höher die Temperatur, und ebenso auch die grösste erreichte Geschwindigkeit.

3. Die Oxyde der Metalle (z. B. Kupfer), welche ziemlich dieselbe Wärmemenge entwickeln für ein gegebenes Gewicht von Sauerstoff, das sich mit ihnen zu einem beliebigen Oxyd verbunden, werden, wenn man sie unter constanten Bedingungen desoxydirt, mit Geschwindigkeiten reducirt, die ausdrückbar sind durch eine Curve von dem allge-

meinen Charakter, dass der allererste Theil der Curve nach oben concav ist (während die Induction vor sich geht), und der letzte Theil nach unten concav ist (wenn die verzögernden Einflüsse ins Spiel kommen), so dass ein Wendepunkt vorhanden ist; aber weder an diesem Punkte noch irgendwo sonst ist eine plötzliche Aenderung in der Geschwindigkeit der Reduction vorhanden, d. h., die Curve zeigt keinen Winkel.

4. Die Oxyde der Metalle, welche mehr Wärme entwickeln für eine gegebene Menge verbundenen Sauerstoffs bei der Bildung eines niederen Oxyds, als bei der eines höheren (z. B. Eisen), geben Curven, die analog sind den vom Kupferoxyd gegebenen, mit dem Unterschied jedoch, dass bei einem Punkte in der Curve, der dem niederen Oxyde entspricht, eine plötzliche Aenderung in der Geschwindigkeit der Reduction unter geeigneten Bedingungen bemerkbar ist und so einen Winkel in der Curve entstehen lässt. In dem Falle des Eisens existirt ein solcher Winkel für Fe_3O_4, aber nicht für FeO; im Falle des Mangans scheinen zwei Winkel zu existiren, einer entsprechend dem Mn_3O_4 und einer dem MnO.

5. Vergleicht man mit einander die Oxyde zweier Metalle, deren Bildung verschiedenen Wärmeentwickelungen für eine gegebene Menge verbundenen Sauerstoffs entspricht, so können die Wirkungen eines gegebenen reducirenden Agens (unter denselben Bedingungen für jedes Oxyd) ausgedrückt werden durch zwei Curvenflächen, so dass die Fläche, welche dem Oxyde entspricht, bei dessen Bildung die meiste Wärme frei geworden, innerhalb der anderen Fläche liegt (z. B. Eisen und Kupfer).

6. Vergleicht man mit einander zwei reducirende Agentien, deren Oxydation verschiedene Wärmemengen entstehen lässt für eine gegebene Menge verbrannten Sauerstoffs, so können die Wirkungen eines gegebenen Metalloxyds auf diese (unter denselben Bedingungen für jedes reducirende Agens) ausgedrückt werden durch zwei derartige Curvenflächen, dass die Fläche, welche dem reducirenden Agens entspricht, das die geringste Wärme bei der Oxydation entwickelt, innerhalb der anderen Fläche liegt (z. B. Wasserstoff und Kohlenoxyd).

7. Eine theilweise Ausnahme hiervon (betreffs bestimmter Theile der beiden Flächen) ist bemerkbar, wenn Eisenoxyd verwendet wird mit Wasserstoff und Kohlenoxyd als reducirende Agentien, weil mit der eigentlichen reducirenden Wirkung des Kohlenoxyds die Tendenz zu einer zweiten Reaction interferirt, welche durch die Gleichung $Fe_x O_y + CO = Fe_x O_{y+1} + C$ ausgedrückt ist; da diese zweite Reaction einen entgegengesetzten Charakter (d. h. das Eisen wieder zu oxydiren strebt), und kein Analogon hat, wenn Wasserstoff das reducirende Agens ist.

8. Eine andere theilweise Ausnahme von dieser Regel ist bemerkbar, wenn Mangandioxyd angewendet wird, und Wasserstoff und Kohlenoxyd die reducirenden Agentien sind (wahrscheinlich auch in anderen Fällen), wegen der ungleichen Verzögerung in der Geschwindigkeit der Reduction, die veranlasst wird durch die Bildung einer Haut von theilweise reducirter Substanz an der Aussenfläche der Theilchen des benutzten Metalloxyds. Das grössere Diffusionsvermögen des Wasserstoffs und Dampfes als das von CO und CO_2 veranlasst nämlich, dass die Verzögerung merklich geringer an Werth sei, resp. mit Wasserstoff als mit CO, so dass nach einem gewissen Zeitverlauf der Gesammtwerth der Reduction, die durch Wasserstoff erzeugt worden, unter gegebenen Bedingungen sich hebt und dann die von dem CO erzeugte übertrifft.

9. Werden die theilweisen Ausnahmen, die von diesen (und vielleicht anderen) eingreifenden Ursachen herrühren, ausser Betracht gelassen, so wird stets die Regel beobachtet, dass in irgend welchen zwei vergleichbaren Fällen von Reduction in dem Falle der Reaction, in welchem die Wärmeentwickelung algebraisch die grösste ist, die Länge der Zeit, die erforderlich ist, um eine gegebene Grösse der Reduction zu erzeugen, bei einer gegebenen Temperatur kleiner ist; dass die Grösse der Reduction, die hervorgebracht wird in einer gegebenen Zeit bei einer gegebenen Temperatur grösser, und die Temperatur, die erforderlich ist, um in einer gegebenen Zeit einen gegebenen Werth der Reduction zu erzeugen, kleiner ist, als in dem Falle der anderen Reaction. Ein besonderer Fall von diesem allgemeinen Gesetze ist die Regel, die sich im I. und II. Berichte ergeben hatte, dass je grösser die Wärmeentwickelung in vergleichbaren Fällen, desto niedriger die Temperatur, bei welcher die Reduction in einer geringen Ausdehnung in einer gegebenen Zeitperiode zuerst deutlich wird, d. h. desto niedriger ist die Temperatur der Anfangswirkung. (Journ. Chem. Soc. **37.** 757—92; Naturf. **14.** 417—18. 29. Oct.)

Alois Schuller, Ueber die *Bildungswärme des Wassers.* Der Vf. erhebt Einspruch gegen die Beurtheilungen, welche seine in Gemeinschaft mit Wartha ausgeführten Bestimmungen der Verbrennungswärme des Wasserstoffs von Karl v. Than (S. 592) erfahren haben. (Wied. Ann. **14.** 226—32. Ende Sept. [20. Juni.] Budapest.)

3. Anorganische Chemie.

Hugo Bornträger, *Umwandlung des amorphen Selens in krystallisirtes.* Erhitzt an amorphes trockenes Selen in einer Verbrennungsröhre, welche man mit einem sbest- oder Glaswollpfropfen am vorderen Ende lose verschlossen hat, während das ntere Ende der Röhre zugeschmolzen ist, derart, dass das sublimirte Selen in dem sbestpfropfen sich ansammeln muss, so erhält man in dem Pfropfen eine grosse Anzahl elenkrystalle, während nur ein geringer Antheil des Selens unsublimirt die Röhre verisst. Die grössten Krystalle hatten 2—3 mm in der Länge. Welche Bedingungen daür die günstigsten sind, hat Vf. bis jetzt noch nicht feststellen können. Jedenfalls aber t zu vermuthen, dass man auf diese Art eine ganze Reihe von anderen Körpern zur rystallisation bringen kann. (Pol. Journ. **242.** 55. Anf. Oct. Fürth.)

Armand Descamps, Ueber *Doppelcyanide der Metalle aus der Eisengruppe.* Kaliumanganocyanür Mn_2KCy_3; Natriummanganocyanür Mn_2NaCy_3; Bariummanganocyanür In_2BaCy_3; Strontiummanganocyanür Mn_2SrCy_3; Calciummanganocyanür Mn_2CaCy_3; aliumcobaltocyanür Co_2KCy_3; Bariumcobaltocyanür; Strontiumcobaltocyanür; Kaliumhromocyanür; Strontiumchromocyanür; Bariumchromocyanür. (Ann. Chim. Phys. [5.] **4.** 178—199. Oct.)

4. Organische Chemie.

S. Oeconomidès, Ueber die *Einwirkung von Salzsäuregas auf Isobutylaldehyd.* Durch 10 g reinen, wohl abgekühlten Isobutylaldehyd leitete man 5 Stunden lang einen Strom ocknen Salzsäuregases hindurch. Schon die ersten Blasen des Gases wandelten die anze Masse des Aldehyds in einen Brei langer Krystallnadeln von Isobutylparaldehyd m. Durch die fortgesetzte Einwirkung der Säure lösten sich die Krystalle allmälig, nd nach einer gewissen Zeit theilte sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Man leitete as Gas so lange hindurch, bis die obere Schicht nicht mehr an Volum zunahm. Es etrug dann die untere Schicht nur ungefähr $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ der oberen. Beide wurden geennt. Die untere Schicht war eine concentrirte salzsaure Lösung, welche sich nach inigen Tagen an der Luft bräunte und eine schwarze dicke Masse abschied, analog der, ie sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd bildet. Die obere, wohl geaschene und über Kaliumcarbonat getrocknete Schicht wurde fractionirt. Die Flüssigeit begann bei 60° zu sieden unter Entwickelung reichlicher Mengen von Salzsäuregas.)as Thermometer stieg rasch auf 210°. Zwischen 210 und 240° ging der grösste Theil es Productes über, und es blieb nur noch ein unbedeutender Rückstand. Die Fraction 10—240° enthielt noch Salzsäure. Man musste sie deshalb zur Entfernung der Säure ochmals im Vacuum destilliren und zuletzt eine kleine Menge Kali zusetzen. Das auf iese Weise gut gereinigte Product siedet bei 230—231° (bei 771,6 mm). Es ist eine arblose, sehr dicke, eigenthümlich aber angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gew.),9575 bei 0°. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_{14}O$. Der Körper verharzt durch Einirkung von kaustischen Alkalien in der Wärme, reducirt frisch gefälltes, feuchtes Silberxyd und giebt den charakteristischen Silberspiegel der Aldehyde. Er ist eine nichtgeättigte Verbindung; in ätherischer Lösung entfärbt er das Brom augenblicklich unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Die Untersuchung dieses Productes wird fortgesetzt. Bull. Par. **36.** 209—210. 20. Sept. Paris. Soc. Chim.)

S. Oeconomidès, Ueber ein *Nebenproduct bei der Bereitung des Isobutylacetal.* In iner früheren Mittheilung (S. 311) hat Vf. das Isobutylacetal beschrieben, welches er lurch Behandlung eines Gemenges von Isobutylaldehyd und Alkohol mit Chlorwasserstoffsäure und darauf folgender Einwirkung von Natriumäthylat erhielt. Bei einem dieser Versuche enthielt das Natriumäthylat etwas kaustisches Natron, herrührend von einem Wassergehalt des Alkohols; andererseits war auch das Product nicht vollständig trocken. Nach einer mehrstündigen Behandlung im Wasserbade versuchte man, die Masse zu lestilliren, ohne zuvor das ausgeschiedene Chlornatrium zu trennen. Da das Product ich zersetzte und bei der Destillation Alkohol gab, so hörte mit Erhitzen auf und setzte ach dem Abkühlen Wasser hinzu. Die davon abgeschiedene ölige Schicht wurde nach lem Trocknen destillirt und ging fast ganz zwischen 215 und 222° über. Nach mehrnaliger Rectification erhielt man eine farblose, etwas dicke Flüssigkeit von angenehm therischem Geruch, der ganz verschieden von dem des Acetals war; dasselbe enthielt ber keine Spur Chlor, siedete ohne Zersetzung bei 223° (756,8 mm) und hatte das spec. Gew. 0,9415 bei 0°. Die Analyse führte zu der empirischen Formel $C_{10}H_{20}O_2$, welche nan in folgender Weise auflösen kann:

$$(CH_3)_2 = CH \quad >O \quad (CH_3)_2CH—CH—O·C_2H_5.$$

Um diese Formel zu verificiren, suchte Vf. zuerst die Gegenwart einer Oxäthylgruppe in der Verbindung zu constatiren. Durch Erhitzen mit ihrem zweifachen Volum Salzsäure auf 100° erhielt er Aethylchlorid und ein harziges Product, gebildet durch die Condensation von abgeschiedenem Aldehydharz. Andererseits entfärbte die ätherische Flüssigkeit Brom augenblicklich, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelte. Das Additionsproduct ist wenig beständig; durch Abdampfen des Aethers erhielt man einen braunen Körper, welcher Bromwasserstoff entwickelte und bis jetzt noch nicht in reinem Zustande dargestellt werden konnte. (Bull. Par. **36.** 210—212. 20. Sept. Paris. Soc. Chim.)

F. Salomon, Ueber *das specifische Gewicht, das Reductionsvermögen und das optische Verhalten der wässerigen Traubenzuckerlösungen.* (Rep. anal. Chem. **1.** 309—15. 15. Oct. [Sept.] Braunschweig, KNAPP's Labor.)

Jungfleisch und **Lefranc,** Ueber die *Lävulose.* Das Inulin geht bei der Saccharification vollständig in eine einzige Zuckerart, nämlich in Lävulose über; es ist deshalb zur Darstellung des letzteren sehr geeignet. Die Saccharification wurde von den Vff. zuerst durch eine Methode bewirkt, bei welcher kein Reagens in Anwendung kam, das man nachher entfernen musste. Man erhitzte das Inulin einfach im Wasserbad 120 Stunden lang auf 100° in seinem zehnfachen Gewicht Wasser, verdampfte den Rückstand bis zu Syrupsconsistenz und nahm ihn mit Alkohol von 92° wieder auf, welcher das nicht veränderte Inulin, sowie die Producte einer unvollkommenen Saccharification ungelöst liess. Die alkoholische Lösung gab nach dem Filtriren, Entfärben mit Thierkohle und Abdestilliren des Alkohols einen syrupartigen Rückstand, welcher aus einem Gemenge von Lävulose, einigen aus dem Inulin stammenden Verunreinigungen und besonders aus Aetherderivaten der Lävulose, welche durch Deshydratation der letzteren entstanden waren, bestand. Die Reindarstellung der Lävulose stösst deshalb auf Schwierigkeiten, weil es darauf ankommt, der syrupartigen Lösung das Wasser zu entziehen, ohne dadurch das Entstehen von Entwässerungsproducten zu veranlassen. Man kommt zu diesem Ziel, wenn man den Syrup mit kaltem absolutem Alkohol behandelt. Derselbe löst nur ein wenig Zucker aus der Substanz auf, entzieht derselben aber das Wasser und die Verunreinigungen. Nach mehrmaligem Waschen mit absolutem Alkohol überliess man den unlöslichen Theil an einem kühlen Ort in einem gut verschlossenen Gefäss sich selbst, worauf sich feine Nadeln ausschieden ähnlich dem Mannit. Schliesslich krystallisirte das Ganze. Derselbe Rückstand scheidet sich, wenn er in warmem absoluten Alkohol gelöst wird, zum grossen Theil beim Abkühlen als syrupartige Masse wieder aus, die Mutterlauge aber giebt, wenn sie nach dem Abkühlen von dem syrupartigen Rückstand getrennt ist, lange, feine, kugelig gruppirte Nadeln.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die Saccharification des Inulins durch Schwefelsäure ausgeführt, indem man sie mit Wasser, welches einige 1000 Theile Schwefelsäure enthielt, eine Stunde lang auf 100° erhitzte. Nach der Abkühlung setzte man eine solche Menge titrirtes Barytwasser hinzu, dass die Schwefelsäure dadurch genau ausgefällt wurde, filtrirte, entfärbte mit Thierkohle, dampfte im Wasserbad ein und behandelte den syrupartigen Rückstand, wie oben beschrieben, mit absolutem Alkohol.

Nach den mitgetheilten Beobachtungen stellte sich die in den letzten Jahren mehrfach discutirte Frage auf, ob die krystallisirte Lävulose aus Inulin identisch mit der aus Invertzucker dargestellten ist. Die Vff. stellten letztere deshalb nach der Methode von DUBRUNFAUT dar, indem sie die Lävulose als krystallisirtes Kalksalz abschieden, dasselbe nach genügendem Abpressen und Abwaschen in reinem Wasser vertheilten und mit Oxalsäure bis zur sauren Reaction versetzten; zuletzt fügte man einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk hinzu und filtrirte. Die erhaltene farblose Flüssigkeit verdampfte man im Vacuum zu einem Syrup, welcher mit absolutem Alkohol gewaschen, zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das Product zeigte durchaus keine Verschiedenheit von dem aus Inulin erhaltenen; es existirt also nur eine einzige Lävulose, welche hinfort nicht mehr als ein unkrystallisirbarer Zucker bezeichnet werden darf.

Die aus ihrer alkoholischen Lösung krystallisirte Lävulose bildet farblose, feine, seidenglänzende Nadeln, welche bis 10 mm Länge annehmen können und sich in der Regel um einen Punkt kugelförmig ansetzen. Sie erfüllen das Volum der Flüssigkeit, aus der sie sich ausgeschieden haben, ziemlich ganz; nach dem Abpressen und Trocknen über Schwefelsäure gaben sie bei der Analyse die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$. Mit Alkohol befeuchtet und der Luft ausgesetzt, zerfliessen sie, sind aber nach völliger Entfernung des Alkohols auffallender Weise sehr wenig hygroskopisch; Schmelzp. 95°. Die Lävulose krystallisirt auch aus wässerigen Lösungen, doch viel schwieriger, als aus Alkohol. Das

otationsvermögen der Lävulose verändert sich sehr rasch mit der Temperatur, ebenso ıch mit der Verdünnung der Lösungen. (C. r. **93.** 547—549. [3.] Oct.)

M. Schmoeger, Ueber *wasserfreien Milchzucker.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2121—2126. . [8.] Oct. Proskau.)

Ernst E. Sundwik, Ueber die *specifische Drehung der Maltose.* Als Mittel mehrerer ersuche wurde $[\alpha]_D = 150^0$ gefunden. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 427—430. 5. Oct. 5. Aug.] Strassburg.)

E. Paternò, Zur Geschichte der *Perkin'*schen *Reaction. Prioritätsreclamation für glialoro gegen Fittig.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2120. 24. Oct. [22. Sept.] Palermo.)

R. Benedikt, Ueber *Dibromhydrochinon.* Prioritätsreclamation des Vf. gegen E. ARAUW. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2121. 24. [3.] Oct.)

A. Weddige, Ueber *Aethylenäther des Phenols und der Nitrophenole.* 1. Bromhylenphenyläther: $C_2H_4BrOC_6H_5$, Bromäthylennitrophenyläther und einige Derivate erselben: Imidodiäthylenphenyläther: $HN(C_2H_4OC_6H_5)_2$, dessen Salze, Aethylenphenylthonitrophenyläther: $C_2H_4.OC_6H_4(NO_2)OC_6H_5$, Bromäthylenorthonitrophenyläther: C_2H_4.r.$OC_6H_4NO_2$, Amidoäthylenorthonitrophenyläther: $C_2H_4.NH_2.OC_6H_4NO_2$, Imidodiäthylenthonitrophenyläther: $(C_6H_4.NO_2.OC_2H_4)_2.NH$, Benzoylamidoäthylenorthonitrophenyläther: $H_4.NHCOC_6H_5.OC_6H_4NO_2$, Anhydrobenzoylamidoäthylenorthoamidophenyläther:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}N\\OC_6H_4N\end{matrix}\right\}H.C_7H_5.$$

ibenzoylamidoäthylenorthonitrophenyläther: $C_2H_4.N(COC_6H_5)_2.OC_6H_4NO_2$, Oxyäthylenthoamidophenyläther: $C_2H_4.OH.OC_6H_4NH_2$, Bromäthylenparanitrophenyläther: C_2H_4.Br. $C_6H_4NO_2$, Amidoäthylenparanitrophenyläther: $C_2H_4.NH_2.OC_6H_4NO_2$, Bromäthylenmetatrophenyläther: $C_2H_4.Br.OC_6H_4NO_2$. (Journ. pr. Chem. **24.** 241—56. Ende Aug. Leipzig.)

Oskar Jacobsen, Ueber die *dritte Xylylsäure* und eine ihr entsprechende *Xylidinure.* Eine dritte Xylylsäure, welche Vf. Isoxylylsäure nennt, $C_6H_3(CH_3)^1(CH_3)^4(CO_2H)^3$, hielt er nach der WURTZ'schen Synthese durch Erhitzen von reinem Monobromparaxylol it Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäthyläther auf 110° und Verseifung des entandenen Aethers. Als Nebenproduct wurde in erheblicher Menge *Quecksilberdiparaxylyl* $(C_8H_9)_2Hg$ erhalten, welches bei der Destillation Diparaxylyl $(C_8H_9)_2$ giebt, das aus issem Alkohol in langen, baumförmig verzweigten, bei 125° schmelzenden Nadeln ystallisirt. Durch Oxydation des isoxylylsauren Kaliums mit Kaliumpermanganat urde β-Xylidinsäure erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2110—16. 24. Oct. [8. Sept.] Rostock.)

L. Lichtenstein, Ueber die *Producte der trocknen Destillation von schleimsauren omatischen Aminen.* Schlussmittheilung. Vf. wählt bis jetzt statt des Namens Phenylrrol (siehe seine vorige Mitth. S. 403) den anderen Toluylpyrrol und nennt ferner die iden Verbindungen $C_{16}H_{14}N_2$ und $C_{18}H_{18}N_2$, Tetroldianil und Tetrolditolil. Bei der xydation des letzteren mit Chromsäuremischung entsteht der Körper $C_{18}H_{19}NO$. Bei r trocknen Destillation des schleimsauren Toluidins erhielt Vf. eine geringe Menge eines örpers $C_{18}H_{22}N_2O_2$, welches die Formel des Tetrolditolils plus 2 Mol. Wasser ist, doch s letztere ist ziemlich fest gebunden. Der Vf. hält die Formel I für wahrscheinlich. urch trockne Destillation von schleimsaurem Kalium und Diphenylamin entsteht ein örper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{26}N_2$, dem vielleicht die Formel II zukommt.

I.	II.
$N(C_7H_7)-CH-CH-N(C_7H_7)$	$N(C_6H_5)_2-CH-CH-N(C_6H_5)_2$
$OH-CH-CH-OH$	$H-CH-CH-H$

r löst sich in allen Lösungsmitteln ausser Wasser, wird von Alkalien nicht angegriffen, st sich in Salpetersäure von 1,13 spec. Gew. mit hellgrüner Farbe, die bei weiterem rhitzen plötzlich in Schwarz übergeht. Bei der gleichen Behandlung mit einem Geisch von Salpetersäure und Salzsäure erhält man eine tiefviolette Färbung, welche äter in Roth übergeht und nach 24 Stunden einem graugrünen Niederschlag Platz acht. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2093—97. 24. Oct. [Aug.] Leipzig, KNOP's Labor.)

O. Widmann, Ueber *die Darstellung von m-Toluidin.* Die Mittheilung von VIENNE ıd STEINER über das negative Resultat, welches sie bei der Anwendung der von dem f. (**80.** 308) empfohlenen Methode erhielten, veranlasst diesen, nochmals auf diesen egenstand zurückzukommen. Er verfährt folgendermassen. Man löst das Nitrobenzyllorid $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$ in Alkohol, fügt eine reichliche Menge Salzsäure zu, kühlt auf)° ab und mischt die Lösung mit Zinkstaub, wobei man eine Erhöhung der Temperatur ber 12° verhindert. Wenn alles Chlorid gelöst ist, und eine kleine Menge der Lösung ch auf Zusatz von Wasser nicht mehr trübt, so erhitzt man das Gemenge. Es tritt ne reichliche Entwickelung von Wasserstoff ein, welche man wenigstens zwei Stunden

lang fortgehen lässt. Wenn man genau nach diesen Angaben arbeitet, so ist die Reduction leicht und sicher und man erhält nur m-Toluidin. Es ist wichtig, nicht früher zu erhitzen, als bis die Reduction des Chlorides vollendet ist und die Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt wird, was allerdings eine beträchtliche Zeit dauern kann, mitunter selbst mehrere Tage; verfährt man anders, so erhält man das harzige Product von VIENNE und STEINER. (Bull. Par. **36**. 216—217. 20. Sept. Paris, Soc. Chim.)

A. Christensen, Beiträge zur Untersuchung des *Pilocarpins und* seiner Salze. (Pharm. Ztschr. f. Russl. **20.** 621—32. 6. Sept. [Aug.] Dorpat.)

P. Chastaing, Ueber einige *Oxydationsproducte des Morphins.* Im Laufe seiner Untersuchungen über das Morphin liess Vf. Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung dieses Alkaloïds einwirken. Nach Verlauf einiger Tage wurde der Alkohol von Neuem mit Salzsäure übersättigt und die Mischung 14 Tage lang aufbewahrt. Nach dem Abdampfen und Trocknen bei 100° erhielt man ein Product von der Zusammensetzung des Aethylmorphins. Dieselbe Operation wurde nochmals wiederholt mit dem Unterschied, dass man die Flüssigkeit nur 24 Stunden stehen liess; man erhielt in diesem Falle nur ein Chlorhydrat des Morphins. Das Aethylmorphin scheint sich also erst unter dem Einfluss der Zeit zu bilden. In allen Fällen entsteht es nur unter der Bedingung, dass eine grosse Menge von Alkohol und Salzsäuregas vorhanden ist. Setzt man dem mit Salzsäure gesättigten Alkohol eine reichliche Menge Schwefelsäurehydrat hinzu, so ist das Resultat ganz verschieden. Eine so behandelte Lösung wurde 2 Tage aufbewahrt und dann sehr langsam verdunstet, wobei die Temperatur nicht über 85° stieg; zuletzt setzte man Ammoniak hinzu. Der erhaltene Niederschlag war fast farblos, er wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, zuletzt wieder gelöst und mit Alkohol gefällt; hierbei färbt er sich rasch grün. Lässt man die alkoholische Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so scheiden sich amorphe Producte aus, in welchen man selbst unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallen findet. Dieser Körper ist löslich in Säuren und Alkalien, aber seine Salze sind unkrystallisirbar; er schmeckt weniger bitter, als Morphin und ist gegen Lackmus neutral, in Wasser löst er sich leicht, in Chloroform nicht; Aether zieht Spuren einer rothviolett gefärbten Substanz aus, Alkohol aber ist das eigentliche Lösungsmittel des Körpers. Die Analyse ergab die Formel eines Oxymorphinhydrates $C_{34}H_{19}NO$, + 2HO. Vf. beschreibt ferner noch einige Producte, welche er durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Morphin erhalten hat. (Bull. Par. [5.] **4**. 338—43. Oct.)

Arthur Michael, Ueber die *Synthese des Methylarbutins.* Nach FITTIG ist das Arbutin ein Gemenge der Glykoside des Hydrochinons und des Methylhydrochinons. Der Vf. versuchte demgemäss durch Einwirkung von Acetochlorhydrose auf die Kaliumsalze des Hydrochinons und des Methylhydrochinons die Glykoside dieser Verbindungen zu erhalten; es gelang dies aber nur beim letzteren, wodurch eine in farblosen, seideglänzenden, bitter schmeckenden Nadeln krystallisirende Substanz $C_{13}H_{18}O_7$ (Methylhydrochinonglykosid oder Methylarbutin) erhalten wurde, welche bei 168—169° schmilzt und bei 137—135° wieder erstarrt.

Hieran knüpft der Vf. eine Besprechung über die Constitution des *Helicins.* (Ber. Chem. Ges. **14**. 2097—2101. 24. Oct. [3. Sept.] Buffalo, V. S. Amerika.)

Arthur Michael, Zur Kenntniss *des p-Coniins.* Die Arbeit von OECONOMIDÈS, über welche auf S. 311 berichtet wurde, veranlasste den Vf. zur Mittheilung einiger Versuche über Einwirkung von Ammoniak auf Butyliden- und Isoamylidenbromid. Ein Gemisch von einem Volumen des ersteren mit dem vierfachen Volumen alkoholischen Ammoniaks gab beim Erhitzen auf 200°, Neutralisiren mit Salzsäure, Entfernung des Alkohols im Wasserbade und Destillation des mit Kalilauge versetzten Rückstandes mit Wasserdampf in der bei 160—180° übergehenden Fraction fast reines Coniin über dessen Eigenschaften und Verhalten Vf. nähere Angaben macht. Ein ähnliches Product, welches aber noch nicht genauer untersucht werden konnte, lieferte bei gleicher Behandlung das Isoamylidenchlorid. Weitere Mitteilungen beziehen sich auf die Constitutionsformeln des Coniins, Methylconiins und p-Coniins. (Ber. Chem Ges. **14**. 2105—10. 24. Oct. [20. Aug.] Buffalo, V. S. Amerika.)

A. Ladenburg, *Zerlegung des Tropins.* Seit seiner letzten Mittheilung an die französische Akademie (S. 693) ist dem Vf. eine sehr glatte Spaltung des Tropins gelungen. Es verbindet sich mit Jodmethyl zu dem in grossen würfelähnlichen Krystallen anschiessenden Tropinmethyljodür. Wird die wässerige Lösung desselben mit Silberoxyd entjodet und das Filtrat vom Wasser befreit, so erhält man ein bei 240—245° siedendes basisches Oel aus dem durch fractionirte Destillation leicht reines Methyltropin gewonnen werden kann. Dieses verbindet sich mit Jodmethyl zu Dimethyltropinjodür, welches, nachdem es mit Silberoxyd entjodet ist, bei der Destillation in Trimethylamin, einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_7H_8 und ein sauerstoffhaltiges Oel $C_7H_{10}O$ zerfällt. Vf. hat ferner nach anderen Zerlegungsmethoden für das Methyltropin, Methyl-

ropinchlorid und das Methyltropinjodid gesucht, ohne bis jetzt das gewünschte Ziel zu rreichen. Er theilt einige dabei gemachte Beobachtungen mit. (Ber. Chem. Ges. **14.** 126—31. 24. [11.] Oct. Kiel.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

P. Chastaing, Ueber die *Formel des Pilocarpins.* Die Analyse des Platindoppelhlorides führte zu der Formel $C_{11}H_{16}N_2O_2$, welche mit der von HARNACK und MEYER **80.** 759) gegebenen übereinstimmt. Das durch Waschen mit Alkohol gereinigte Nitrat es Pilocarpins ist völlig frei von Jaborin; es enthält ganz geringe, kaum wägbare Spuren on Aschensubstanz. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 336—38. Oct.)

Rudolf v. Jacksch, Ueber den *Harnstoffpilz.* Der Harnstoffpilz bedarf zu seiner Entwickelung des Phosphors, Schwefels, Sauerstoffes, Kaliums, Magnesiums, Kohlenstoffes nd Stickstoffes. Phosphor, Schwefel, Magnesium nimmt er in der Form von phosphoraurem Kali und schwefelsaurer Magnesia auf. Den Stickstoff entnimmt er mit Vorliebe em Harnstoffe, letzterer kann aber durch die Ammoniaksalze der Oxyfettsäuren, der Bernsteinsäure, durch die Amidofettsäuren, Asparaginsäure und Asparagin, oxaminsaure Salze, Kreatin, Pepton und hippursaure Salze ersetzt werden. Als kohlenstoffhaltiges Material sind verwendbar: die Salze der Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Glycerin und die Zucker; weniger geeignet erschienen ie Salze der Ameisensäure und Buttersäure mit fixer Basis, ungeeignet oxaminsaure, xalsaure Salze, die Ammoniaksalze der Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure. Die Ammoniaksalze von Bernsteinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Amidofettsäuren und Asparaginsäure, sowie Asparagin, hippursaure Salze, Kreatin und Pepton sind im Stande, ihm gleichzeitig den Stickstoff und Kohlenstoff zu liefern. Der Harnstoffpilz zeigt drei Phasen seiner Entwickelung: 1. die Stäbchenform, 2. die Rosenkranzform, 3. die Zoogloeaform. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 395—421. 5. Oct. [15. Aug.] Prag.) —

Ernst E. Sundwik, Zur Constitution des *Chitins.* Der Vf. hat gefunden, dass das Chitin nicht, wie andere Chemiker annahmen, ein glykosidartiger Körpern, sondern wahrscheinlich ein reines Aminderivat eines Kohlehydrates von der Formel $n(C_{12}H_{20}O_{10})$ ist. Essigsäure bildet sich aus dem Chitin nicht durch einen einfachen Hydratationsprocess, ondern als ein secundäres Product neben Buttersäure und Ameisensäure, jene in bedeuender Menge. Völlig analog verhalten sich die Kohlehydrate unter ähnlichen Bedingngen. Mit Salpeterschwefelsäurehydrat giebt Chitin einen wohl charakterisirten Salpetersäureäther, der beim Schlage nicht explodirt, wohl aber beim Erhitzen, getrocknet manchmal nter 112°C. Wenn das Chitin wirklich ein reines Aminderivat eines Kohlehydrates ist, so nuss beim Spalten mit Säuren die ganze Menge des Kohlenstoffes in Glykosamin, resp. n Glykose übergehen. Dies ist nun in der That nahezu der Fall, denn es verliert unter ehr günstigen Verhältnissen bis 92 p. c. des Kohlenstoffes. Durch die Analyse erhielt Vf. Zahlen, welche der Formel $C_{60}H_{100}N_8O_{38}$ entsprechen. Denkt man sich nun ein Kohlehydrat $C_{60}H_{100}O_{50}$ durch $8NH_2$ substituirt, so resultirt das Amin $C_{60}H_{108}N_8O_{42}$. Von diesem könnten sich nun unter Wasserabgabe mehrere Anhydrite bilden, unter anderen auch das der obigen Formel entsprechende, welches den Austritt von $4H_2O$ verangt. Die Spaltungsproducte des Chitins wird Vf. noch genauer studiren. Ehe sich die efinitive Spaltung in Glykosamin und wahrscheinlich Glykose vollzieht, scheinen sich extrinartige Zwischenproducte zu bilden. (Ztschr. physiol. Chem. **5.** 384—94. 5. Octob. 10. Juli.] Strassburg.)

W. O. Leube, Beitrag zur Frage über das *Vorkommen der Bacterien im lebenden Organismus,* speciell im frisch gelassenen Harn. Die Frage, in wieweit frischer Harn on Gesunden frei von Bacterien ist oder nicht, ist nicht nur von fundamentaler Wichigkeit für die Untersuchungen der Harne von Kranken auf die Anwesenheit von Pilzen, ondern würde auch für die Entscheidung der Zweifel einen sicheren Anhalt bieten, ob ie Gährung des Harns lediglich dem Hinzutreten von Luftpilzen ihre Entstehung verankt, ob die Fälle von Entleerung ammoniakalischen Harns mit einem übersehenen Einringen geformter Erreger durch die Catheter in Zusammenhang zu bringen sind etc. Um dies zu entscheiden, liess Vf. Männer nach einer genau beschriebenen Methode in in mit Quecksilber gefülltes Sammelgefäss unter Luftabschluss uriniren und gelangte nsofern zu einem befriedigenden Resultate, als der so aufgefangene Harn Wochen und Monate lang klar, sauer, geruchlos und speciell frei von Mikroorganismen blieb. Einmal nter 20 und mehr Versuchen war bei einer Person, welche in einer früheren Probe be-

[illegible] Harn geliefert hatte, der Versuch missglückt, so dass die Methode allerdings auch nur als relativ zuverlässig angesehen werden kann. Man darf aber im ganzen wohl den Schluss annehmen, dass die Ursache der Harnzersetzung innerhalb der Harnwege auf von aussen hineingelangte Mikrokokken zurückgeführt werden muss. Doch ist vor Allem stets zweifellos zu erhärten, dass jene Art der Zersetzung nicht etwa irrthümlich in die Harnwege verlegt werde, während sie doch nur sehr rapide ausserhalb eintrat. (Ztschr. f. klin. Med. 8. 233; Med. C.-Bl. 19. 783.)

Arthur Zander, Chemisches über die *Samen von Xanthium strumarium*. Aus den analytischen Resultaten berechnet sich folgende Tabelle über die procentische Zusammensetzung der Samen.

	p. c.	p. c.	Stickstoff	p. c.	p. c.
Wasser	5,44				
Asche	5,18	0,77			
mit Kali 1,06 p. c.					
mit P_2O_5 2,26 „					
mit SiO_2 0,04 „					
Fett und Harz:					
40,98 p. c. { Fett in Aeth., Petrol. löslich	38,60				
Fett u. Harz unlösl. in Aeth. Petrol. löslich in Aeth. unlösl.	2,38				
Saccharose	3,31	3,31			
Stickstofflose Substanz (Schleim?) durch Alkohol fällbar *	0,95	0,95	Stickstoff in Wasser löslich = 1,79 p. c.		
Eiweiss:					
Eiweiss durch Alkohol fällbar	1,12	1,12	(à 16,5 p. c.)	0,18	
Legumin durch Essigsäure fällbar	1,42	1,42	„	0,237	
Eiweiss durch Alkohol und Essigsäure nicht fällbar **	4,10	4,10	„	0,68	
Eiweiss beim Kochen in Wasser gelöst	2,79			0,466	
[illegible] Körper, durch verdünnte Natronlauge gelöst, durch Alkohol und Essigsäure fällbar	23,69		(à 17,44 p. c.)	4,13	Stickst. in Wasser unlösl. = 4,70 p. c.
Eiweiss, durch verdünnte Natronlauge gelöst, durch Alkohol und Essigsäure nicht fällbar ***	0,72		(à 16,5 p. c.)	0,12	
Eiweiss in Wasser u. verdünnter Natronlauge unlöslich	2,81		„	0,45	
Salpetersäure	0,68	0,68		0,17	
Ammoniak	0,06	0,06		0,057	
Xanthostrumarin und organ. Säuren	1,27	1,27			
Unbekannte, durch verdünnte Natronlauge gelöste Stoffe	1,56				
Cellulose	1,52				
Mittellamelle, Cuticularsubstanzen, Fehler †	2,40				
Summa	100,00	13,68	Stickstoff	6,49	

Die zweite, Procent enthaltende Columne zeigt den in Wasser löslichen Theil an. (Pharm. Ztschr. f. Russl. 20. 661—68. 677—82. 693—704. 20. Sept. bis 4. Oct. Dorpat.)

* Berechnet, es ist das, was nach Zusammenziehen der übrigen Posten an den 13,68 p. c. in Wasser löslicher Substanzen fehlt.

** Berechnet; es ist das, was nach Zusammenziehen der übrigen Posten an in Wasser löslichem Stickstoffe (1,79 p. c.) fehlt, umgerechnet für Eiweiss.

*** Berechnet; es ist das, was nach Zusammenziehen der übrigen Posten an dem in Wasser unlöslichen Stickstoffe (4,70 p. c.) fehlt; umgerechnet für Eiweiss; es könnten in Alkohol lösliche Eiweissbestandtheile sein.

† Es ist darauf hinzuweisen, dass der Procentgehalt an Glykosid und organischen Säuren zu [illegible] ist: dadurch ist der Posten für Mittellamelle etc. zu gross geworden.

Th. Schlösing, Ueber die *Fixation des atmosphärischen Stickstoffes durch die Acker- rde.* In einer früheren Mittheilung (**76.** 518) hat Vf. den Gedankengang mitgetheilt, elcher ihn veranlasst hat, seine Untersuchungen über das atmosphärische Ammoniak zu nternehmen; er zeigte, dass die Stickstoffverbindungen während ihrer Wanderung durch as Pflanzen-, Thier- und Mineralreich Verluste erleiden, die nothwendig ergänzt werden üssen, und dass der einzige, bis dahin nachgewiesene Ersatz aus der directen Verbin- ung des Stickstoffes mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre unter dem Einflusse elektri- cher Spannungen zu erblicken sei. Hiernach gewinne auch die Elektricität einen An- heil an dem Leben der Organismen. Späterhin hat Vf. beobachtet, dass der feste Erd- oden wesentlich die Function eines Nitrificators übt, indem er die Stickstoffverbindungen n Salpetersäure verwandelt, welche im Meere in Ammoniak umgesetzt wird. In dieser Verbindung besitzt der Stickstoff die grösste Verbreitungsfähigkeit, indem er aus dem Meere in die Luft übergeht und hier durch die Winde überall hin verbreitet wer- len kann.

Dieser Ansicht steht eine andere von Dehérain gegenüber, nach welcher die Acker- rde in ihrer Wechselwirkung mit der Luft, mit den Wässern, mit den Pflanzen und mit em Dünger mehr verbundenen Stickstoff verliert, als sie erhält und das Deficit durch irecte Fixation von organischem Stickstoff ergänzt. Diese Ansicht würde bewiesen sein, enn sich eine Stickstoffzunahme einer Erde innerhalb einer Atmosphäre, die frei von alpetrigen Gasen und von Ammoniak ist, darthun liesse. Allein dieser Beweis ist bis tzt nicht geliefert, im Gegentheil hat Boussingault gezeigt, dass eine Ackererde, elche 10 Jahre lang in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre aufbewahrt war, nicht reicher n Stickstoffverbindungen wird. Anstatt die Stickstoffbindung in der Erde selbst nach- uweisen, hat Dehérain zahlreiche Versuche ausgeführt, welche darthun sollten, dass der asförmige Stickstoff durch verschiedene organische Substanzen fixirt werden kann. Vf. at, um sich von der Richtigkeit dieser Versuche zu überzeugen, den grössten Theil der- elben wiederholt und dabei namentlich darauf geachtet, dass alle Fehlerquellen, welche ier Platz greifen können, vermieden werden.

Es wurden zuerst Versuche in geschlossenen Röhren ausgeführt. Eine am oberen Inde verengte Röhre wurde mit ausgekochten Lösungen von Natron und Traubenzucker efüllt und dann zu einer feinen Spitze ausgezogen, welche zunächst offen blieb. Man rwärmte die Röhre dann im Wasserbade, bestimmte die Temperatur desselben und chmolz die Oeffnung zu. Nach längerer Erhitzung extrahirte man das Gas mittels der Quecksilberpumpe und öffnete die Röhre unter Quecksilber. Das eingetretene Quecksilber st gleich dem Volum der ursprünglich in der Röhe enthaltenen Luft. Das extrahirte Gas wurde gemessen und analysirt. Folgendes sind die Resultate von 5 Versuchsreihen. Bei I. II. III wurde 98 Stunden und bei IV. und V. 92 Stunden lang erhitzt.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Traubenzucker .	4,3 g	4,3 g	4,3 g	5 g	5 g
Natron	4,3 „	4,8 „	4,3 „	15 „	15 „
Wasser	14,0 „	14,0 „	14,0 „	20 „	20 „
Extrahirtes Gas .	31,43 ccm	34,56 ccm	28,59 ccm	39,5 ccm	41,55 ccm
enthaltend C_2H_4?	} 0,25 p. c.	0,45 p. c.	0,52 p. c.	0,15 p. c.	0,19 p. c.
enthaltend H				25,22 „	24,80 „
enthaltend N	99,75 „	99,55 „	99,48 „	74,63 „	75,01 „
Wiedergefundener Stickstoff . .	31,36	34,40	28,44	29,48	31,09
Verbrauchter Stickstoff	31,09	34,19	28,37	29,40	31,20
	+0,27	+0,21	+0,07	+0,08	−0,11

Es ist also kein Stickstoff fixirt worden, obwohl in den Röhren IV. und V. Ent- ickelung von Wasserstoff stattgefunden hat, welcher sich also im Entstehungszustande efinden musste. Analoge Versuche, in langhalsigen Ballons ausgeführt, in welche man is 20 g Traubenzucker mit Ammoniak oder Natron brachte, haben kein anderes Resul- at ergeben.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde Stickstoff durch gemischte Lösungen von Traubenzucker und Alkali geleitet. Dehérain liess einen Stickstoffstrom durch eine Lö- ung von Traubenzucker und Natron streichen. Das Gemenge ergab nachher bei der Analyse mit Natronkalk Ammoniak; Traubenzucker und Natron für sich lieferten dagegen ein Ammoniak, woraus Dehérain schloss, dass das Ammoniak von durch den Trauben-

zucker fixirtem Stickstoff herrühre. Allein er hat das Natron nicht auf Nitrate geprüft, welche fast immer darin enthalten sind. Nun ist bekannt, dass Natron allein mit Natronkalk keine Spur von Ammoniak giebt, wohl aber, wenn es mit Traubenzucker gemischt ist, in welchem Falle aller in ihm enthaltener Salpeter in Ammoniak umgewandelt wird. Es ist daher die Annahme gestattet, dass der vermeintlich fixirte Stickstoff wahrscheinlich von Nitraten hergerührt hat, und diese Annahme erklärt auch die Nützlichkeit eines von Dehérain angewendeten grossen Ueberschusses von Natron, da in einem solchen Falle offenbar mehr Ammoniak gefunden werden muss, als in kleinen Mengen. Bei Wiederholung dieser Versuche beschränkte sich Vf. auf die Bestimmung des gasförmigen Stickstoffes vor und nach dem Durchleiten des Gases. Um eine Volumveränderung besser constatiren zu können, wurde nur wenig Stickstoff angewendet, damit aber gleichwohl das Durchleiten längere Zeit fortgesetzt werden konnte, wurde der Ballon, welcher das Natron und den Traubenzucker enthielt, evacuirt und mit reinem Stickstoff gefüllt, welchen man dann mit Hülfe einer Luftpumpe immer wieder von neuem durch die Lösung trieb. Bei drei Versuchen, wo das Gewicht des Traubenzuckers zwischen 10 und 15 g und das des Natrons zwischen 25 und 55 g variirte und die Versuchsdauer 6, resp. 12 und 32 Stunden dauerte, wurden folgende Resultate erhalten:

	I.		II.		III.	
Eingeführter Stickstoff	146,19 ccm	−0,55	137,53 ccm	−0,30	171,74 ccm	+0,90.
Extrahirter "	145,64 "		137,23 "		172,64 "	

Eine dritte Versuchsreihe wurde angestellt, um den Einfluss der organischen Substanzen und der Temperatur zu bestimmen. Es wurde eine frische Ackererde benutzt, entweder in reinem Zustande oder mit verschiedenen Alkalien gemischt. Sie wurde in einen Ballon gebracht und dessen Hals nachher umgebogen. Hierauf evacuirte man den Ballon und liess reinen Stickstoff eintreten. So blieb das Gefäss sich selbst überlassen, indem der offene Hals unter eine, in einer Quecksilberwanne aufgestellten Eprouvette geführt wurde. Schliesslich wurden die ausgetretenen Gase mit denjenigen, welche noch im Kolben zurückgeblieben waren und die man mittels der Luftpumpe extrahirte, vereinigt und analysirt. Fünf Versuche ergaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Lufttrockne Erde	160 g	150 g	150 g	150 g	150 g
Wasser	50 "	40 "	40 "	40 "	40 "
		Kreide 50	Kalk 50	Soda 44	Potasche 30
Extrahirte Gase: verbrennbare	6,5 ccm	2,2 ccm	0 ccm	3,5 ccm	1,2 ccm
Extrahirte Gase: CO_2	481,1	413,9	0	0,40	0
Extrahirte Gase: Stickstoff	239,1 } +18,7	267,7 } +11,5	165,4 } +1,1	203,9 } +3,3	228,6 } +1,1
Eingeführter Stickstoff	220,4	256,2	164,3	200,3	227,6

Bei diesen Versuchen wurden also beträchtliche Variationen zwischen dem Volum des eingeführten und des extrahirten Stickstoffes beobachtet, allein sie weisen alle eine Entwickelung und nicht eine Absorption von Stickstoff nach.

Im Ganzen also ergiebt sich, dass weder in geschlossenen Röhren, noch beim Durchleiten des Stickstoffes wahrnehmbare Mengen desselben fixirt werden, ebenso wenig wie die Ackererde aus einer sauerstofffreien Atmosphäre dieses Gas zu fixiren vermochte. (Ann. Chim. Phys. [5.] **24.** 284—88. Oct.)

H. A. Landwehr, *Untersuchungen über das Mucin der Galle und das der Submaxillardrüse.* Die schlechte Uebereinstimmung der bisherigen Mucinanalysen beruht auf Beimengungen zum Mucin, aber nicht von Eiweiss, sondern bei dem Mucin aus niederen Thieren wahrscheinlich durch glykogenähnliche Substanzen; bei anderem Mucin durch Beimengung einer noch nicht genügend bekannten Substanz, die durch Kochen mit Säuren reducirende Eigenschaften bekommt. Gallenmucin (Hoppe-Seyler, Handbuch der physiologisch-chem. Analyse S. 259) ist am leichtesten rein darzustellen; und zwar durch Ausfällen mit Essigsäure, Auswaschen, Auflösen in 1‰ Sodalösung und wieder Ausfällen. Mucin enthält Schwefel und einen höheren Stickstoffgehalt als bisher angenommen. Die reducirende Substanz ist kein Spaltungsproduct des Mucins, sondern entsteht aus einem mit dem Mucin ausgefällten Körper. Mucin geht durch Stehen unter Alkohol und durch Kochen mit Wasser oder Erhitzen in coagulirtes Albumin über. Es kann durch Behan-

deln mit Alkalien und mit Kalkwasser in Albuminat, durch Einwirkung von Säuren in Syntonin übergeführt werden. Ferrocyankalium und schwere Metallsalze trüben die essigsaure Lösung des Mucins nicht. Weder Phosphorwolframsäure, noch Jodquecksilberjodkalium fällen eine essigsaure oder salzsaure Lösung. Gerbsäure fällt die essigsaure Lösung. Basisch essigsaures Blei und Ammoniak fällen das Mucin aus. Neutralsalze erhöhen die Löslichkeit des Mucins sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung. (Ztschr. physiol. Chem. **5**. 371—83. 5. Oct. [7. Aug.] Strassburg.)

6. Mineralogische und geologische Chemie.

H. Precht und **B. Wittjen,** Ueber *das Vorkommen und die Bildung des Kieserits.* Die Analyse des frischen Minerals bestätigte die Formel $MgSO_4 3H_2O$. Der Kieserit zerfällt bekanntlich mit Wasser in ein feines Krystallmehl, welches nach den Beobachtungen der Vff. auf Wasseraufnahme, resp. auf theilweiser Lösung des Kieserits beruht. Die Masse des Minerals ist nicht allein, wie angenommen wird, durch Chlornatrium, Chlorkalium und Chlormagnesium verkittet, sondern ihre Zusammensetzung ist vorzugsweise durch Compression bedingt. Bezüglich der Bildung des Kieserits theilen die Vff. die Beobachtung mit, dass eine Lösung von Chlormagnesium mit Magnesiumsulfat beim Abdampfen nicht Bittersalz, sondern Kieserit ausscheidet. Diese Abscheidung erfolgt schnell, wenn in eine siedende, concentrirte Chlormagnesiumlösung eine gesättigte Bittersalzlösung eingetragen wird. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2131—34. 24. Oct. [Sept.] Neu-Stassfurt.)

H. Precht und **B. Wittjen,** *Beiträge zur Kenntniss des Boracits.* Boracit des Carnallitlagers und Boracit des Kaïnitlagers. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2134—38. 24. October. [Septbr.])

H. Precht, Ueber *Krugit*, ein neues, dem Polyhalit ähnlich zusammengesetztes Mineral. Dieses Mineral wurde in dem vor einigen Jahren neu aufgeschlossenen Steinsalzlager von Neu-Stassfurt gefunden. Es hat der Analyse zufolge die Zusammensetzung

$$K_2SO_4,\ MgSO_4,\ 4CaSO_4,\ 2H_2O.$$

(Ber. Chem. Ges. **14**. 2138—39. 24. Oct. [Sept.] Neu-Stassfurt.)

William Johnstone, *Analyse des Wassers der Eisenquelle von Kingstead.* Das Dorf Kingstead liegt ungefähr $1^1/_2$ englische Meilen südöstlich von Hunstanton, St. Edmunds. Das Wasser der Quelle hat das spec. Gew. 1,1465, eine Temperatur von 11,5° bei gleicher Lufttemperatur. Die Analyse ergab:

Calciumsulfat	0,1550	Kaliumchlorid	0,0056
Calciumphosphat	0,0419	Natriumchlorid	0,3157
Calciumcarbonat	2,2882	Ferrocarbonat	0,1190
Magnesiumbromid	0,0144	Kieselsäure	0,1942
Magnesiumchlorid	0,0053	Summa	3,4113
Magnesiumcarbonat	0,2719		

Das Gas, welches in dem Wasser gelöst ist, hat folgende Zusammensetzung: 24,422 ccm Kohlensäure, 32,806 ccm Stickstoff, 5,236 ccm Sauerstoff, Summa 62,464 ccm. (Chem. N. **44**. 140—41. 16. Sept.)

Ueber das Vorkommen von Peptonen in den Pflanzen,

von

E. Schulze und J. Barbieri.

(Fortsetzung.)

Die vegetabilischen Substanzen, welche wir auf Peptone untersuchten, waren:

1. Keimpflanzen verschiedenen Alters.
2. Kartoffeln und Rüben.
3. Grünfutterstoffe.

Ueber die Art und Weise, in der die Extracte dargestellt wurden, werden später bei den einzelnen Stoffen Angaben gemacht werden. Zur Abscheidung der Eiweissstoffe aus den Extracten bedienten wir uns in manchen Fällen des Hofmeister'schen Verfahrens (Erhitzen mit Bleihydrat unter Zusatz von Bleiacetat),

versuchsweise auch des Kochens mit essigsaurem Eisenoxyd; in vielen Fällen aber erwies sich Versetzen der Extracte mit Bleizuckerlösung unter Vermeidung eines Ueberschusses * als genügend. Die vom Eiweiss befreiten Flüssigkeiten wurden sodann mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit einer wässerigen Lösung von Phosphorwolframsäure ** versetzt, die Niederschläge nach kurzem Stehen abfiltrirt und mit verdünnter (ca. 5 procent.) Schwefelsäure gewaschen, sodann vom Filter abgelöst und in einer Reibschale mit Wasser und überschüssigem Barythydrat innig verrieben. Die Zersetzungsflüssigkeiten wurden nach kurzem Erwärmen im Wasserbade auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt und filtrirt, das Filtrat für die Prüfung auf Peptone verwendet. Zu diesem Zwecke bedurfte es, falls die Flüssigkeiten farblos oder nur sehr schwach gefärbt waren (was in einigen Fällen der Fall war) nur eines Zusatzes von einigen Tropfen Kupfersulfat. Falls Peptone vorhanden waren, färbte sich die Flüssigkeit roth oder rothviolet. Um die Stärke der Färbung festzustellen, verglichen wir dieselbe (nachdem das bei Zusatz von Kupfersulfat zur barythaltigen Lösung niedergefallene Bariumsulfat durch Filtration entfernt war) mit einer Farbenscala, welche wir uns durch Versetzen von Fibrinpeptonlösungen verschiedener Concentration mit Kupfersulfat und Natronlauge hergestellt hatten. Die betreffenden Flüssigkeiten wurden behufs der Vergleichung in Probirröhrchen von möglichst gleichem Kaliber eingefüllt ***.

Ueber die Art und Weise, in welcher bei diesen Bestimmungen die Färbungen hervorgebracht wurden, ist noch Folgendes zu bemerken: Die Lösungen unserer Peptonpräparate nahmen, wenn sie mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann tropfenweise mit einer verdünnten Kupfersulfat-Lösung † versetzt wurden, anfangs eine rothe, bei stärkerem Kupferzusatze eine rothviolette Farbe an. Die letztere Farbennuance schien uns für eine Vergleichung am geeignetsten zu sein, da sie die intensivste Färbung repräsentirte, welche wir den betreffenden Lösungen zu geben vermochten (bei noch stärkerem Kupferzusatze schied sich Kupferoxydhydrat aus, indem die lösende Kraft des Peptons für Kupferoxyd erschöpft war; die Farbe der Lösung trat dann erst nach der Filtration klar hervor). Zur Herstellung einer Farbenscala wurden daher die auf 1 : 2500 bis 1 : 500 verdünnten und alkalisch gemachten Fibrinpepton-Lösungen mit Kupfersulfat versetzt, bis die rothviolette Färbung hervorgetreten war; die gleiche Farbennuance suchten wir durch Zutröpfeln der Kupfersulfat-Solution den peptonhaltigen Pflanzenextracten und Zersetzungsflüssigkeiten der Phosphorwolframsäure-Niederschläge zu geben (es liess sich leicht feststellen, wie viel Tropfen der Kupfersulfatlösung den Peptonlösungen von bekanntem Gehalte zuzufügen war, um sie rothviolet zu machen; diese Versuche ergaben dann schon einen Anhalt für den Kupferzusatz, welcher den auf Peptone zu prüfenden Flüssigkeiten zu machen war). Vielleicht entsprachen die in solcher Weise erhaltenen Färbungen dann nicht genau dem Peptongehalte der betreffenden Flüssigkeiten, wenn neben Peptonen noch andere Kupferoxyd lösende Körper vor-

* Dass die Lösungen der Salze schwerer Metalle, insbesondere aber der Bleisalze (z. B. Bleiacetat und Bleiessig) auf frisch gefällte Eiweissstoffe lösend wirken, ist noch vor kurzem von G. Grübler im Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **23.** 133 hervorgehoben worden. Für den Bleiessig ist es übrigens schon früher von Hoppe-Seyler in dem Handb. für physiol. und pathol.-chem. Analyse (4. Aufl. 226) angegeben worden. Daraus folgt, dass bei Ausfällung von Eiweiss mit Bleiessig Ueberschuss zu vermeiden ist.

** Dargestellt nach den von Scheibler (Ztschr. f. Rübenzuckerindustrie **24.** 179) gegebenen Vorschriften.

*** In einigen Fällen benutzten wir zur Prüfung stärker gefärbter Lösungen das von Hoppe-Seyler beschriebene Hämatinometer (Gefässe mit parallelen, genau 1 cm von einander entfernten Glaswänden.

† Die von uns verwendete Lösung enthielt im Liter 17—18 g Kupfersulfat.

handen waren (was für die direct zur Prüfung verwendeten Pflanzenextracte, weniger für die Zersetzungsflüssigkeiten der Phosphorwolframsäure-Niederschläge anzunehmen ist); es ist möglich, dass in solchen Fällen die colorimetrischen Bestimmungen etwas zu hohe Resultate geliefert haben.

In vielen Fällen waren die bei der Zersetzung der Phosphorwolframsäure-Niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten so stark gelb gefärbt, dass sie nicht direct für die Prüfung verwendet werden konnten, sondern zuvor entfärbt werden mussten. Für diesen Zweck durften wir das am allgemeinsten gebräuchliche Entfärbungsmittel, nämlich Thierkohle, nicht anwenden, da dasselbe auch Peptone absorbirt. Reine verdünnte Peptonlösungen können nach den Angaben HOFMEISTER's und nach unseren eigenen Versuchen durch Schütteln mit Thierkohle so vollständig von Pepton befreit werden, dass die Filtrate gar keine Biuretreaction mehr geben. Auf die bei Zersetzung der Phosphorwolframsäure-Niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten, welche neben Peptonen noch andere Substanzen in Lösung enthalten, scheint allerdings nach einigen von uns angestellten Versuchen die Thierkohle nicht ganz so energisch zu wirken; jedenfalls aber bedingt die Anwendung dieses Entfärbungsmittels einen Verlust an Pepton und ist also zu vermeiden. Wir mussten uns daher nach anderen Methoden zur Entfärbung der Extracte umsehen. In den allermeisten Fällen erreichten wir unseren Zweck vollkommen, indem wir die auf Peptone zu prüfenden barythaltigen Flüssigkeiten mit einigen Tropfen concentrirter Bleizuckerlösung versetzten und wiederholt umschüttelten. Das sich ausscheidende Bleioxyd riss die Farbstoffe mit nieder; die Filtrate waren entweder ganz farblos oder doch nur noch sehr wenig gefärbt. Um auf Peptone zu prüfen, brauchte nur noch etwas Kupfersulfat hinzugefügt zu werden. Falls nach stärkerem Bleizuckerzusatze die Alkalinität der Flüssigkeiten nicht mehr stark genug war, fügten wir noch einige Tropfen Natronlauge hinzu.

Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, dass auf dem von uns eingeschlagenen Wege noch sehr geringe Peptonmengen nachgewiesen werden können. Es wurden z. B. 200 ccm eines Rübensaftes, welcher für sich allein keine Peptonreaction gab, mit einer Auflösung von 0,025 g Fibrinpepton in Wasser versetzt, die Flüssigkeit sodann mit Bleizucker ausgefällt und das Filtrat in der angegebenen Weise behandelt.

Die bei Zersetzung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages erhaltene barythaltige Lösung gab, auf ein Volum von 20 ccm gebracht, auf Zusatz von Kupfersulfat sehr deutliche Biuretreaction. Die Intensität der Färbung stimmte sehr annähernd mit derjenigen überein, welche eine auf 1 : 2000 verdünnte Fibrinpeptonlösung nach Zusatz von Kupfersulfat und Natronlauge annahm.

Als dem Rübensafte die doppelte Peptonmenge zugesetzt wurde, gab die bei Zersetzung des Phosphorwolframsäure-Niederschlages erhaltene Flüssigkeit eine entsprechend stärkere Reaction (die Färbung war ungefähr so stark, wie in einer auf 1 : 1000 verdünnten Fibrinpeptonlösung).

Ganz ähnliche Färbungen erhielten wir, als zu 100 ccm eines Kartoffelsaftes, welcher für sich allein bei Anwendung des doppelten Saftquantums nur äusserst schwache Peptonreaction gab, Fibrinpepton im Gewichte von 0,025, resp. 0,050 g zugesetzt und derselbe dann in der beschriebenen Weise verarbeitet wurde.

Es möge hier gleich darauf aufmerksam gemacht werden, dass die in diesen Fällen erhaltenen Färbungen nicht so stark waren, wie diejenigen, welche wir erhielten, wenn wir die dem Rüben- und Kartoffelsafte zugefügten Peptonmengen für sich in Wasser lösten und die Lösungen direct mit Kupfersulfat und Natronlauge versetzten, nachdem sie zuvor auf die gleiche Concentration gebracht waren, wie die aus den peptonhaltigen Phosphorwolframsäure-Niederschlägen erhaltenen Zer-

setzungsflüssigkeiten. Daraus ist zu schliessen, dass bei der Abscheidung der Peptone aus den Extracten etc. ein Verlust an Pepton stattfand. Das gleiche ergiebt sich übrigens auch aus der von HOFMEISTER gemachten Angabe, dass mittels der von ihm benutzten Methoden der durch Zusatz von Fibrinpepton hergestellte Peptongehalt von Harn oder anderen Flüssigkeiten nicht mehr nachzuweisen war, wenn derselbe weniger als ca. 0,1 g p. c. pro Liter betrug.

Wir gehen nun zur Mittheilung der bei den verschiedenen Untersuchungsmaterialien erhaltenen Resultate über.

I. Keimpflanzen.

A. Lupinenkeimlinge. Dass in Lupinenkeimlingen Peptone nachgewiesen werden können, indem man die Extracte mit Phosphorwolframsäure ausfällt und die bei Zersetzung der Niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten für die Prüfung verwendet, haben wir früher schon gezeigt (a. a. O.); spätere Versuche ergaben, dass die Extracte auch direct Peptonreaction geben, wenn man sie nur concentrirt genug macht und in geeigneter Weise behandelt*. Am leichtesten gelingt es in dem ersten Stadium der Keimung, z. B. bei 3—4 tägigen Keimlingen. Solche Keimlinge (bei denen Wurzel und hypocotyles Glied zusammen ungefähr eine Länge von 1,5 cm erreicht hatten) wurden unter Zusatz von etwas reinem Sande und Wasser in einer Reibschale möglichst fein zerrieben, die Masse auf ein Seihtuch gebracht, mit etwas Wasser ausgewaschen, schliesslich stark ausgepresst. Die ablaufende trübe Flüssigkeit wurde unter Zusatz von etwas Essigsäure im Wasserbade erhitzt, wobei ein sehr starkes Coagulum sich ausschied. Das Filtrat erhitzten wir, um es von Eiweiss ganz zu befreien, mit Bleihydrat unter Zusatz von etwas Bleiacetat**. Die vom Bleiniederschlage ablaufende, fast gar nicht gefärbte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat die Biuretreaction. Zwei quantiativ durchgeführte Versuche gaben folgende Resultate: a. der Extract aus 109 g frischen dreitägigen Keimlingen (mit ungefähr 32 g Trockensubstanz)*** wurde nach dem Coaguliren etc. auf 325 ccm gebracht. Die Färbung, welche derselbe auf Zusatz von Natronlauge und Kupferlösung annahm, stimmte ungefähr mit derjenigen einer auf 1 : 1500 verdünnten Peptonlösung überein; b. der Extract aus 110 g frischen Keimlingen, auf 300 ccm gebracht, gab eine Färbung, wie eine auf 1 : 2000 verdünnte Peptonlösung.

Zu einem anderen Versuche dienten 9—10 tägige im Dunkeln erwachsene Lupinenkeimlinge. Der Extract aus 162 g frischer Substanz, nach dem Coaguliren etc. auf 160 ccm gebracht, gab die Biuretreaction so stark, wie eine auf 1 : 1500 bis 1 : 2000 verdünnte Peptonlösung.

Etiolirte Keimlinge von grösserem Alter gaben noch schwächere Peptonreaction. Es wurde z. B. der Extract aus 112,5 g frischer Keimlinge (mit ungefähr

---

* Dass wir früher bei directer Prüfung der Extracte keine Peptonreaction erhielten (was wir in den Landw. Versuchsstat. **26.** 236 erwähnt haben), hat seinen Grund ohne Zweifel darin, dass wir die Extracte mit Thierkohle behandelt und dadurch die darin vorhandenen geringen Peptonmengen entfernt hatten.

** Aufkochen mit essigsaurem Eisen lieferte bei diesen Extracten kein befriedigendes Resultat. Die Filtrate vom Eisenniederschlage gaben stets noch eine Trübung mit Essigsäure und Ferrocyankalium. Worin der Grund dafür liegt, dass die genannte Eiweiss-Abscheidungsmethode uns in diesem Falle im Stiche liess, vermögen wir nicht anzugeben.

*** Von den verschiedenen Vegetationen dreitägiger Keimlinge, welche wir für die Versuche benutzten, wurde eine zur Ermittelung des Gehaltes an Trockensubstanz benutzt. Dieser Gehalt wurde = 29,4 p. c. der frischen Keimlinge gefunden.

6 g Trockensubstanz) nach dem Coaguliren und Erhitzen mit Bleihydrat auf 100 ccm gebracht. Die Biuretreaction trat darin ungefähr so stark auf wie in einer auf 1 : 1500 verdünnten Peptonlösung.

In anderen Fällen untersuchten wir die Extracte aus solchen Keimlingen mittels des Phosphorwolframsäure-Verfahrens, nachdem sie zuvor zur Entfernung der Eiweissstoffe nur mit Bleizuckerlösung versetzt worden waren. Die bei Zersetzung der sehr bedeutenden Phosphorwolframsäureniederschläge erhaltenen Flüssigkeiten gaben stets nur schwache Biuretreaction. Zum Beweise mögen noch die folgenden Angaben dienen:

a. 200 g frische 12—14 tägige Keimlinge* wurden zerrieben, der Extract nach dem Coaguliren und Versetzen mit Bleizuckerlösung auf 450 ccm gebracht, dann filtrirt. 400 ccm des Filtrates wurden mit Schwefelsäure versetzt und mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag mit Barytwasser zersetzt. Die Zersetzungsflüssigkeit gab, auf 30 ccm gebracht, mit Kupferlösung eine Färbung gleich einer auf 1 : 1500 bis 1 : 2000 verdünnten Peptonlösung.

b. 312 g frische 10 tägige Keimlinge wurden zerrieben, der Extract wie oben behandelt und auf 520 ccm gebracht. 350 ccm davon wurden für die Ausfällung mit Phosphorwolframsäure verwendet. Die beim Zersetzen des Niederschlages erhaltene Flüssigkeit färbte sich, auf 30 ccm gebracht, mit Kupferlösung ungefähr so stark wie eine auf 1 : 2000 verdünnte Peptonlösung.

Für die im vorigen mitgetheilten Versuche wurden die Keimlinge in frischem Zustande verwendet; wir benutzten aber zur Prüfung schliesslich auch noch Extracte aus getrockneten, ca. 14 tägigen Keimlingen; doch beschränkten wir uns auf die Untersuchung der Cotyledonen, da hauptsächlich in diesen die Peptone zu suchen sind. 10 g lufttrockner fein zerriebener Substanz (mit 9,154 g Trockensubstanz) wurden mit Wasser angerührt, das Gemisch nach häufigem Umschütteln im Wasserbade bis zum Gerinnen des Eiweisses erhitzt, dann filtrirt, der Filtrirrückstand mit Wasser ausgewaschen. Der so gewonnene Extract wurde im Wasserbade concentrirt, zur Entfernung der Eiweissstoffe mit Bleihydrat unter Zusatz von etwas Bleiacetat erhitzt und auf 125 ccm gebracht. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte fast farblose Flüssigkeit gab auf Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat die Biuretreaction fast so stark wie eine auf 1 : 1500 verdünnte Peptonlösung.

Ein Extract aus der gleichen Menge lufttrockner Cotyledonen, in der gleichen Weise dargestellt, wurde zur Beseitigung der Eiweissstoffe nur mit Bleizucker unter Vermeidung eines Ueberschusses versetzt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage war zu sehr gefärbt, um es direct auf Peptone prüfen zu können. Es wurde daher mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Die bei Zersetzung des Niederschlages erhaltene Flüssigkeit gab, auf 80 ccm gebracht, die Biuretreaction gleich einer auf 1 : 2500 verdünnten Peptonlösung.

Die vorstehenden Angaben beweisen, dass in den Extracten aus Lupinenkeimlingen stets Peptone enthalten sind; sie lassen aber schon erkennen, dass diese Stoffe sich nur in sehr geringer Quantität vorfinden. Wenn man aus der Färbung, welche die vom Eiweiss befreiten Extracte bei directem Zusatze von Natron und Kupfersulfat annehmen, ihren Peptongehalt in der Weise berechnet, dass man ihn demjenigen einer die gleiche Färbung gebenden Lösung von gereinigtem Pepton gleichsetzt, so ergeben sich nur ausserordentlich niedrige Zahlen. Der Peptongehalt der dreitägigen Keimlinge würde danach nur ca. 0,2 p. c. (oder 0,6—0,7 p. c. der Keimpflanzentrockensubstanz) betragen. Für die 9—10 tägigen Keimlinge

---

* Der Gehalt solcher Keimlinge an Trockensubstanz betrug 5—6 p. c.

würde sich in der gleichen Weise ein Peptongehalt von 0,06 p. c., für die 14- bis 16 tägigen Keimlinge ein solcher von 0,02 p. c. (oder ungefähr 0,4 p. c. der Keimpflanzentrockensubstanz) berechnen. Die im Extracte der getrockneten Cotyledonen vorgefundene Peptonmenge würde ungefähr 0,8—0,9 p. c. von der Trockensubstanz der Cotyledonen betragen. Diese Peptonmengen müssen namentlich dann als gering erscheinen, wenn man in Betracht zieht, dass der Stickstoffgehalt der Lupinenkeimlinge ein sehr hoher ist. Derselbe beträgt nicht weniger als 10—11 p. c. Nur ein sehr geringer Bruchtheil dieses Stickstoffes würde also auf Peptone entfallen.

Auf Genauigkeit können die in der beschriebenen Weise für den Peptongehalt der Keimlinge berechneten Zahlen wohl keinen Anspruch machen. Der Berechnung liegt die Annahme zu Grunde, dass die in den Keimlingen vorhandenen Peptone sich in alkalischer Lösung mit Kupfersulfat genau ebenso stark färben, wie unsere gereinigten Peptonpräparate; diese Annahme ist aber eine nicht direct bewiesene *. Ferner kann man fragen, ob nicht durch die vorbereitenden Operationen ein Verlust an Pepton bedingt worden ist. Das Erhitzen der Extracte mit Bleihydrat, durch welches wir die Beseitigung der Eiweissstoffe bezweckten, ist in dieser Hinsicht als nicht ganz einwurfsfrei zu bezeichnen; wenigstens erklärt Hofmeister es für zweifelhaft, ob nicht durch diese Operation ein geringer Theil der Peptone niedergeschlagen wird. Wäre solches indessen in unseren Versuchen in merklicher Weise eingetreten, so hätten diejenigen Extracte stärkere Peptonreaction geben müssen, welche zur Entfernung der Eiweissstoffe nur mit Bleizucker versetzt worden waren **; dies war aber keineswegs der Fall. (Fortsetzung folgt.)

* Die von uns dargestellten Peptonpräparate gaben, wie früher schon erwähnt ist, beim Versetzen mit Natronlauge und Kupfersulfat annähernd die gleichen Färbungen. Danilewski hat aber im Centralbl. für d. medic. Wissensch. 1881. Nr. 5 die Angabe gemacht, dass die mit dem Ferment der Bauchspeicheldrüse dargestellten Peptone die Biuretreaction weniger stark geben, als die mit Pepsin dargestellten.

** Bei den in diesen Extracten ausgeführten Bestimmungen konnte, so weit wir es zu übersehen vermögen, nur eine Verlustquelle sich geltend machen: wie früher erwähnt wurde, fanden wir das einem an und für sich peptonfreien Extracte zugesetzte Pepton nicht ganz vollständig in der Zersetzungsflüssigkeit des Phosphorwolframsäure-Niederschlages wieder; ein geringer Bruchtheil des Peptons scheint also der Ausfällung zu entgehen.

Inhalt:

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 47. Chemisches Central-Blatt. 23. Novbr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

1. Allgemeines und Physikalisches.

Tommasi, Ueber die *Elektrolyse des Wassers.* Bekanntlich zersetzt ein Volta'sches Element, bestehend aus Zink und Kupfer oder Kohle in verdünnter Schwefelsäure das Wasser nicht, wie gross auch seine Oberfläche sei, während die Zersetzung leicht eintritt, wenn man zwei kleine Elemente derselben Art mit einander verbindet. Vf. will durch die vorliegende Mittheilung zeigen, dass es möglich ist, das Wasser auch durch ein einziges Element zu zersetzen. Folgende Versuche wurden gemacht:

Zinkkohlenelement + verd. Schwefelsäure.

Platin +, Platin — } das Wasser wird nicht zersetzt, übereinstimmend mit der Theore

Kupfer +, Kupfer — } Entwickelung von Wasserstoff am negativen Pole.

Man erhält dieselben Resultate, wenn man Elektroden von Zinn oder Silber anwendet; mit Bleielektroden dagegen beobachtet man keine Wirkung.

Platin — . . . Entwickelung von Wasserstoff am negativen Pole.

Kupfer + . . . in der Umgebung des Kupfers beobachtet man keine Gasblasen; das Kupfer löst sich in Sulfat, welches sich aber bald wieder zersetzt, indem sich auf dem Platinpole Kupfer ablagert, ohne dass deshalb die Gasentwickelung am negativen Pole aufhört.

Nimmt man statt Kupfer Silber, Blei oder Zinn, so beobachtet man stets eine Zersetzung des Wassers. Das Wasser wird aber nicht zersetzt, wenn das Platin der positive Pol ist. Nimmt man Silber zum negativen Pole und Kupfer, Blei oder Zinn zum positiven, so erhält man auch eine Wasserzersetzung. Wenn Silber der positive Pol ist, so findet keine Wasserzersetzung statt.

Kupfer +, Blei — } Entwickelung von Gas am negativen Pole.

Kupfer —, Blei + } keine Wasserzersetzung.

Wenn man statt Blei Zinn nimmt, so erhält man eine umgekehrte Wirkung, d. h. das Wasser wird zersetzt, sobald das Kupfer negativ, nicht aber, wenn es positiv ist.

Ein Zink-Kupferelement von gleichen Dimensionen ist ebenfalls fähig, das Wasser zu zersetzen, vorausgesetzt, dass man unter denselben Bedingungen arbeitet, wie bei den beschriebenen Versuchen; nur sind die Wirkungen weniger intensiv, als mit dem Zink-Kohlenelement.

Als allgemeines Resultat möchte sich ergeben, dass ein Zink-Kupfer- oder ein Zink-Kohleelement mit verdünnter Schwefelsäure das Wasser im Einklange mit der Theorie

nicht zersetzt, wenn beide Elektroden von Platin sind, dass dagegen Wasserzersetzung eintreten kann, wenn die positive Elektrode aus einem Metalle besteht, welches sich unter dem Einflusse des galvanischen Stromes mit dem Sauerstoffe des Wassers verbinden kann. (C. r. **93.** 638—39. [24.*] Oct.)

2. Allgemeine Chemie.

K. Heumann, Die *Ursachen des Nichtleuchtens der Bunsen'schen Flamme.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2210—11. 24. [13.] Oct. Zürich.)

Richard Pribram und **Al. Handl,** Ueber die *specifische Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Constitution.* III. Abhandl. (vergl. **80.** 182.) Die Vff. haben ihre Studien über diesen Gegenstand fortgesetzt und ihr Beobachtungsmaterial durch fünfzig neu dargestellte Substanzen erweitert. Sie gelangen zu folgenden Hauptergebnissen:

1. Von zwei isomeren Estern, deren Isomerie durch einfachen Umtausch des Alkohol- und Säureradikals hervorgerufen ist, besitzt in der Regel jener die grössere Zähigkeit, welcher das in der homologen Reihe höher stehende Alkoholradikal enthält.

2. Die Unterschiede in der specifischen Zähigkeit für gleiche Volume werden im Allgemeinen grösser, wenn die Differenzen der Molekulargewichte der in den verglichenen Estern enthaltenen Radikale anwachsen.

3. Von isomeren Estern, bei welchen die Isomerie durch verschiedene Anordnung der Atome im Radikal bedingt ist, zeigt der das normal constituirte Radikal enthaltende Ester stets die grössere Zähigkeit, und dies gilt, mag die Isomerie im Alkohol- oder im Säureradikal stattfinden.

4. Auch bei den Aldehyden, Propylalkoholen (bei 50°) Nitropropanen, Buttersäuren und Butyljodiden haben die normalen Verbindungen eine grössere Zähigkeit, als die ihnen isomeren, während für die Propylhalogene, die Butylalkohole und Nitrobutane das entgegengesetzte Verhalten gilt.

5. Beim Vergleiche von Propyl- und Allylverbindungen zeigen die Acetate und Halogenverbindungen nahezu gleiche, die Alkohole hingegen sehr verschiedene Zähigkeit, und zwar ist die Zähigkeit des Allylalkohols, welcher um zwei Wasserstoffatome ärmer ist als der Propylalkohol (nach den herrschenden Anschauungen Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen) bedeutend kleiner als die des Propylalkohols.

6. Bei dem Uebergange vom Alkohol zum Aldehyd, welcher letztere um zwei Wasserstoffatome ärmer ist als der erstere (Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff) findet ebenfalls und zwar in beträchtlicher Weise eine Herabminderung der Zähigkeit statt. Dieselbe ist in Procenten der Zähigkeit des Alkohols ausgedrückt in allen Fällen (bei derselben Temperatur) nahezu gleich, mag man dabei die Zahlen für gleiche Volumen oder jene für äquivalente Mengen zu Grunde legen.

7. Die Zunahme der Zähigkeit ist im Allgemeinen der Zunahme des Molekulargewichtes proportional; der Zuwachscoëfficient

$$Q = \frac{\Delta Z}{\Delta m}$$

ist aber von dem Baue der Moleküle abhängig und nur dann constant, wenn die Glieder der homologen Reihe, als binäre Verbindungen betrachtet, ein constantes und nur ein veränderliches Glied enthalten. (Wien. Anz. 1881. 208—9. [6.*] Oct. Czernowitz.)

R. Engel und **A. Moitessier,** Ueber die *Dissociation des carbaminsauren Ammoniums.* Vf. hat früher (**79.** 414) gezeigt, dass, wenn gasförmige Körper durch ihre Vereinigung eine dissociirbare Verbindung geben, die Verbindung beider nur eintritt, wenn die Summe der Spannungen der Componenten grösser ist, als die Dissociationsspannung der Verbindung, wie gross auch im Uebrigen die Spannung eines jeden einzelnen sei. Aus diesem Gesetze folgt, dass, wenn man einen dissociirbaren Körper, sei es mit einem seiner Dissociationsproducte, dessen Spannung gleich oder höher ist, als die Dissociationsspannung bei der gegebenen Temperatur, sei es mit einem Gemenge seiner Composanten, dessen Gesammtspannung gleich der Dissociationsspannung ist, zusammenbringt, eine Dissociation nicht eintreten kann.

Die Vff. haben dieses Gesetz in Bezug auf Chloralhydrat, Butylchloralhydrat und Chloralalkoholat bereits rectificirt und gezeigt, dass diese Körper im Zustande von Dampf nicht existiren können. Ihr vermeintlicher Dampf ist ein Gemenge von seinen beiden Composanten. Die vorliegende Untersuchung bezweckt dasselbe in Bezug auf das carbaminsaure Ammonium bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Verbindung wurde direct dargestellt, indem man trocknes Ammoniak und trocknes Kohlensäureanhydrid in eine Ba-

rometerröhre von 2 m Länge einführte, welche durch einen Dreiweghahn mit einem langen Manometerrohre in Verbindung stand. Diese Anordnung gestattete, den Druck und das Volum des Gases innerhalb weiter Grenzen zu variiren. Es wurde constatirt, dass das Ammoniumcarbamat sich bei Gegenwart eines seiner Composanten unter gewöhnlichem Luftdrucke weder dissociirt noch verflüchtigt. Vergrössert man das Volum des Componenten, z. B. Kohlensäureanhydrid, um eine gewisse Menge, indem man seine Spannung vermindert, so erfolgt die Volumänderung nach dem Mariotte'schen Gesetze, so lange die Spannung höher ist, als die Dissociationsspannung des Carbamats; sobald sie aber geringer wird, tritt Dissociation ein und die Spannung des Gemenges ist immer gleich der Dissociationsspannung der Verbindung. Man hat demnach zuerst in der Röhre reines Kohlensäureanhydrid neben Carbamat ohne Beimengung von Ammoniak, was direct verificirt wurde; hiernach bildet sich ein Gemenge von Kohlensäureanhydrid und Ammoniak, jener unter stetig abnehmender, dieses unter stetig zunehmender Spannung. Im ersteren Falle ist die Spannung niemals höher, als sie nach dem Mariotte'schen Gesetze sein darf, im zweiten Falle ist sie nicht höher, als die Dissociationsspannung des Ammoniumcarbamates. Diese Spannung ist durch **Naumann** bestimmt und die Vff. haben dessen Beobachtung bestätigt. Um eine stationäre Spannung zu erhalten, muss man mehrere Stunden warten. Einige Versuche wurden erst nach 24 Stunden beendigt, allein im Allgemeinen reichen 3 Stunden aus, um ein constantes Resultat zu erhalten. Die Gase wurden in das Versuchsrohr durch den oberen Theil eingeführt, welcher zu diesem Zwecke mit einem Hahne geschlossen ist. Die Beimengung einer ganz geringen Menge von Luft, welche in dem über dem Hahne befindlichen capillaren Ende des Rohres enthalten war, konnte nicht ganz vermieden werden. Der Einfluss dieser Luftmenge ist gleich Null, so lange das Kohlensäureanhydrid dem Mariotte'schen Gesetze folgt und ebenso, wenn die Volume sehr gross sind. Ihren grössten Effect erreicht sie in dem Momente, wo die Spannung des Kohlensäureanhydrids genau der Dissociationsspannung gleich ist. In diesem Zeitpunkte ist der hierdurch eingeführte Fehler kleiner als 3 mm Quecksilber und kann deshalb vernachlässigt werden. Folgendes sind die Resultate der Beobachtungen:

Versuchs-nummer	Volum	Beobachtete Spannung	Dissociations-spannung des Carbamats	Spannung des Kohlensäure-anhydrids	Spannung des Ammoniaks	Volum bei 0 und 160,1° abgeleitet aus der gefundenen Spannung	Temperatur
1	8,5	491,7	46,8	491,7	0	5,2	16,5
2	16,75	241,1	60,1	241,1	0	5,0	17
3	32,6	133,1	52,9	133,1	0	5,4	17,8
4	49	78,5	45,4	78,5	0	4,8	15,7
5	86	49,1	46,5	49,1	0	5,2	16
6	88	83,5	84,8	65,2	18,3	8,8	24
7	171,75	52,5	50,8	38,0	14,5	11,6	17,2
8	269,5	48,5	47,2	31,7	16,8	16,2	16,5
9	323,25	48,75	51,1	30,0	18,1	19,5	17,4

(C. r. **93**. 595—97. [17.*] Oct.)

Berthelot, *Detonation des Acetylens, des Cyans und der endothermischen Verbindungen überhaupt.* Das Acetylen, das Cyan und das Stickoxyd werden unter Absorption von Wärme gebildet: der Vf. fand, dass diese Absorption für das Acetylen (C_4H_2 = 26 g) auf —61 100 cal, für das Cyan (C_4N_2 = 52 g) auf —74 500 cal und für das Stickoxyd (NO_2 = 30 g) auf —21 600 cal steigt. Wenn es gelingt, diese Gase rasch in ihre Elemente zu zerlegen, so müsste die hierbei erzeugte Wärme die Temperatur der Zersetzungsproducte beim Acetylen und beim Stickoxyd auf 3000 und bei dem Cyan auf 4000 cal erhöhen, wie es sich bei der Berechnung unter Zugrundelegung der bekannten specifischen Wärmen ergiebt. Allein bis jetzt ist es nicht gelungen, die Explosion des Acetylens, des Cyans oder des Stickoxydes zu bewirken. Während die unterchlorige Säure schon durch gelinde Erhitzung oder durch Berührung mit einer Flamme oder durch den elektrischen Funken detonirt, obgleich die hierbei entwickelte Wärme nur 15 200 cal (für Cl_2O_2 = 87 g) beträgt und die Zersetzungsproducte nur auf 1250° erwärmt, so detoniren das Acetylen, das Cyan und das Stickoxyd weder durch Erhitzung, noch durch Berührung einer Flamme, noch durch den elektrischen Funken. Diese Widerstandsfähigkeit überträgt sich auch auf Gemenge von Stickoxyd mit gewissen brennbaren Gasen, z

Wasserstoff oder Kohlenoxyd, indem die in diesem Falle entwickelte Wärme diejenige, welche durch Anwendung von reinem Sauerstoff entwickelt würde, um mehr als das Doppelte übertrifft.

Die Verschiedenheit, welche in der Zersetzungsweise der endothermischen Verbindungen besteht rührt daher, dass eine gewisse „präliminäre Arbeit" nöthig ist, um die Zersetzung in Gang zu bringen. Diese Arbeit aber scheint nicht in einer blossen langsamen und allmäligen Erhitzung bestehen zu können. In der That detoniren das Acetylen, das Cyan und das Stickoxyd niemals, wie hoch sie auch erhitzt werden mögen. Es rührt dies nicht etwa daher, weil diese Verbindungen sehr beständig sind, denn sie zersetzen sich bei Rothglühhitze unter Bildung von Polymeren (Benzol und Acetylen) oder unter neuer Gruppirung ihrer Elemente (Stickoxydul und Untersalpetersäure aus Stickoxyd), allerdings ohne Explosion, trotz der sehr grossen Wärmeentwickelung, von welcher diese Umsetzungen begleitet sind. Sie detoniren auch nicht unter dem Einfluss des elektrischen Funkens, trotz der ausserordentlichen Temperatur und der Schnelligkeit, mit welcher diese hervorgebracht wird. Bei dem Acetylen und dem Cyan scheidet sich im letzteren Falle auf der Funkenbahn Kohlenstoff ab, während Wasserstoff und Stickstoff in freiem Zustande auftreten; ebenso spaltet sich das Stickoxyd in Sauerstoff und Stickstoff. Im letzteren Falle verbindet sich aber der Sauerstoff wieder mit dem überschüssigen Stickoxyd zu Untersalpetersäure; beim Acetylen tritt ein Theil der Zersetzungsproducte unter dem Einfluss des elektrischen Funkens wieder zusammen, um von neuem Acetylen zu bilden, wodurch sich der Gleichgewichtszustand herstellt. Man könnte in diesen Umständen die Ursache erblicken, dass die Zersetzung sich nicht weiter fortpflanzt; allein diese Erklärung reicht nicht für das Cyan hin, welches sich vollständig zersetzt, ohne Eintreten einer umgekehrten Reaction. Sie findet auch für den Arsenwasserstoff keine Anwendung, welcher sich nach Ogier unter Entwickelung von 36 700 cal zersetzt. Dieses Gas ist so wenig beständig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam zerfällt, wenn man es in geschmolzenen Röhren aufbewahrt. Wie leicht es beim Erwärmen zersetzt wird, ist bekannt. Ebenso wird es durch den elektrischen Funken vollständig in seine Bestandtheile zerlegt. Und trotzdem detonirt es weder unter dem Einfluss einer allmäligen Erhitzung, noch durch den elektrischen Funken.

Es muss also für die endothermischen Verbindungen eine gewisse, mit ihrer molekularen Constitution verbundene Bedingung geben, welche die Fortpflanzung der chemischen Action verhindert. Bekanntlich zeigen die explosiven Substanzen ein ähnliches Verhalten. Der Dynamit z. B. lässt sich entzünden, ohne zu explodiren, dagegen wird seine Detonation durch den Einfluss besonderer Zünder (Knallquecksilber) bewirkt, welche ihrerseits auf Stoss explodiren. Vf. hat an einem anderen Orte die thermo-dynamische Theorie dieser Erscheinungen gegeben, welche auf der Bildung einer wahren Explosionswelle zu beruhen scheinen, welche von den eigentlichen Schallwellen durchaus verschieden ist, indem sie aus einem gewissen Cyklus mechanischer, calorischer und chemischer Actionen resultirt, welche sich von Ort zu Ort erzeugen, indem sich die einen in die anderen umwandeln. Dies wird durch neue Untersuchungen bestätigt, welche der Vf. in Gemeinschaft mit Vieille mit Knallgasgemengen ausführte. Es wird darin gezeigt, dass das Uebergewicht des Knallquecksilbers als Explosionstoff sich nicht allein aus der Schnelligkeit seiner Zersetzung, sondern hauptsächlich aus dem enormen Druck erklärt, welchen es entwickelt, indem es innerhalb seines eigenen Volums explodirt; hierdurch werden Drucke erzeugt, welche höher sind, als die von allen bekannten Körpern bewirkten, und die sich auf 40 000 kg per qcm berechnen.

Vf. has diese Erfahrung benutzt, um das Acetylen-, das Cyan- und das Arsenwasserstoffgas unter dem Einfluss von Knallquecksilber zur Explosion zu bringen.

Acetylen. In eine dickwandige Glasröhre brachte man ein gewisses Volum, z. B. 20—25 ccm Acetylen und in die Mitte dieser Gasmasse eine kleine Zündpatrone, welche etwa 0,1 g Knallquecksilber enthielt und mit einem sehr feinen Platindrahte durchzogen war. Sobald man den Draht durch einen elektrischen Strom zum Glühen brachte, entzündete sich das Knallquecksilber, und es trat eine sehr heftige, von einer grossen Flamme begleitete Explosion innerhalb der Röhre ein. Nach dem Erkalten zeigte sich diese innerlich mit einem schwarzen Ueberzug von Kohle ausgekleidet, das Acetylen war verschwunden, und dafür freier Wasserstoff aufgetreten. Die Zersetzung war so vollständig, dass man kaum 1 p. c. unzersetztes Acetylen wiederfand. Die Modification des Kohlenstoffs war dieselbe wie bei der Zersetzung des Acetylens in einer rothglühenden Röhre, nämlich amorpher Kohlenstoff und nicht Graphit; er löste sich fast ganz in einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und chlorsaurem Kali, doch entstand hier eine Spur Graphitsäure, so dass man die Bildung einer geringen Menge von Graphit annehmen muss, welcher ohne Zweifel aus dem armorphen Kohlenstoff infolge der ausserordentlich hohen Temperatur entstanden ist; Vf. hat früher gezeigt, dass der amorphe

Kohlenstoff bei 2500° in Graphit überzugehen beginnt, und dass der Lampenruss, welcher infolge unvollkommener Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsteht, immer eine Spur Graphit enthält.

Cyan. Das Cyan zerfällt unter denselben Bedingungen ebenfalls in seine Elemente. Der dabei auftretende Kohlenstoff schwärzt Papier nach Art des Graphits, ist aber kein wirklicher Graphit, sondern löst sich fast ganz in rauchender Salpetersäure und chlorsaurem Kali. Der Versuch gelang nicht immer, indem einige Mal das Knallqueksilber explodirt war, ohne dass sich Kohlenstoff auf dem Rohr abgeschieden hatte. — Durch salpetersaures Diazobenzol, welches Vf. bei einigen Versuchen an Stelle des Knallquecksilbers anwendete, konnte eine Detonation des Cyans nicht bewirkt werden.

Stickoxyd. Das Stickoxyd explodirt durch Knallquecksilber, allein die Erscheinung ist verwickelter, als bei den beiden vorhergenannten Gasen, indem das durch die Entzündung des Knallquecksilbers erzeugte Kohlenoxyd auf Kosten des Stickoxyds zu Kohlensäure verbrennt, doch jedenfalls so, dass das Stickoxyd zuerst in seinem Bestandtheile zerfallen ist.

Arsenwasserstoff. Dieses Gas wird durch die Explosion des Knallquecksilbers vollständig in seine Elemente zerlegt.

Der Vf. erinnert bei dieser Gelegenheit an die rasche Zersetzung des Stickoxyduls in Stickstoff und Sauerstoff, wobei + 20 300 cal (für $N_2O_2 = 44$ g) frei werden; diese Zersetzung kann durch rasche Zusammendrückung von 50 ccm Gas auf $^1/_{500}$ seines Volums bewirkt werden, nicht aber durch allmälige Erhitzung oder durch den elektrischen Funken.

Auch die festen und flüssigen endothermischen Verbindungen zeigen dieselbe Verschiedenheit wie die Gase. Während der Chlor- und Jodstickstoff durch gelindes Erwärmen und durch Reibung explodiren, muss man den Schwefelstickstoff auf 207° erhitzen oder heftig schlagen, um ihn in seine Bestandtheile zu zerlegen; er entwickelt dabei + 32 200 cal ($NS_2 = 46$ g). Das chlorsaure Kali, welches + 11 000 cal ($ClO_6 = 122{,}6$ g) entwickelt, kann bei gewöhnlicher Temperatur durch einen starken Hammerschlag zur Explosion gebracht werden, viel rascher aber, nachdem es geschmolzen ist und dann rasch stark erhitzt wird. Celluloïd ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, lässt sich aber, nachdem es erweicht ist, durch einen Hammerschlag zur Explosion bringen. Ueberhaupt werden alle Explosivstoffe um so empfindlicher gegen Hammerschlag, je mehr sie sich der Temperatur ihrer beginnenden Zersetzung nähern.

Aus der Gesammtheit dieser Versuche geht hervor, dass Körper, welche unter Wärmeabsorption entstehen, wie das Acetylen, das Cyan und der Arsenwasserstoff und durch einfache Erhitzung nicht detoniren, durch einen raschen und kräftigen Stoss, z. B. durch die Entzündung von Knallquecksilber innerhalb eines geschlossenen Raumes, momentan in ihre Bestandtheile zerfallen. Dieser Stoss erstreckt sich zunächst nur auf eine gewisse Schicht gasförmiger Moleküle, denen er eine enorme lebendige Kraft überträgt. Hierdurch verliert das Molekül seine Stabilität, die Atome werden gelockert und zerfallen, wodurch wiederum die lebendige Kraft durch die dabei freigewordene Wärme einen Zuwachs erhält. Hierdurch wird ein neuer Stoss auf eine andere Schicht bewirkt, welcher sich ebenso verhält, bis sich die Zersetzung auf die ganze Gasmasse fortgepflanzt hat. (C. r. **93.** 613—19. [24*] Oct.)

3. Anorganische Chemie.

K. Garzarolli-Thurnlackh, Ueber das *vermeintliche Chlortrioxyd.* Ausführlicher Bericht über die Untersuchung, deren Resultat bereits auf S. 194 kurz angegeben worden ist. Das Gas wurde auf drei verschiedene Arten dargestellt: 1. Nach Schiel durch Erwärmen von 100 g Kaliumchlorat, 40 Zucker, 150 g Salpetersäure (1,33) und 150 g Wasser auf 50°. 2. Nach Millon durch gleiche Behandlung eines Gemenges von 100 g Kaliumchlorat, 25 g Weinsäure, 150 g Salpetersäure (1,33) und 200 g Wasser oder eines Gemenges von 60 g Arsentrioxyd, 80 g Kaliumchlorat, 240 g Salpetersäure (1,33) und 80 g Wasser. 3. Nach Carius (Brandau) durch Auflösen von 10 Thln. reinen Benzols in 100 Theilen Schwefelsäurehydrat, Verdünnen mit 100 Thln. Wasser und Eintragen von 12 Thln. zerriebenen Kaliumchlorates in die erkaltete Mischung, welche dann auf 50° erwärmt wird. In allen Fällen leitete man das Gas zuerst durch einen Waschapparat und eine Chlorcalciumröhre in ein sehr starkwandiges, mit zwei Hähnen verschlossenes Glasrohr (Explosionsrohr) und dann durch ein zweites, ebenso eingerichtetes Rohr (Absorptionsrohr). Um sicher zu sein, dass das Gas keine beigemengte Luft mehr enthielt, setzte man die Gasentwickelung mehrere Stunden lang fort. Im ersten Rohre wurde sodann durch Er-

hitzen Zersetzung bewirkt und die Zersetzungsproducte bestimmt. Im zweiten Rohre bewirkte man die Absorption durch Jodkalium und bestimmte das rückständige Gas. Als Resultat hat sich, wie bereits früher (a. a. O.) erwähnt wurde, ergeben, dass die nach den Methoden von MILLON, SCHIEL und BRANDAU erhaltenen und als Trichloroxyd bezeichneten Gase Gemische von Unterchlorsäure mit wechselnden Mengen Chlor, resp. freiem Sauerstoffe sind.

Am Schlusse seiner Arbeit erwähnt Vf. eine Untersuchung von SPRING (1875), welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Ueberchlorsäure ($HClO_4$) und bei der Zersetzung von Silberchlorat durch Chlor das Anhydrid der chlorigen Säure erhalten zu haben angiebt. Da diese Resultate mit den seinigen im Widerspruche stehen, so beabsichtigt Vf. eine Untersuchung des von SPRING dargestellten Gases nach der von ihm befolgten Methode auszuführen. (LIEB. Ann. **209.** 184—203. Ende Oct. [26. Juni.] Graz, Univers.-Labor.)

K. Garzarolli-Thurnlackh und **K.** Freiherr **v. Hayn,** Ueber einige *Salze der chlorigen Säure.* Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung von GARZAROLLI-THURNLACKH machen es wünschenswerth, MILLON's Angaben über die Salze der chlorigen Säure zu prüfen. Wird eine Lösung von Unterchlorsäure in Wasser mit einer genügenden Menge von Kalilauge versetzt, so färbt sich dieselbe erst gelbroth, nach einiger Zeit jedoch tritt Entfärbung ein. MARTENS, der diesen Versuch zuerst anstellte, glaubte auf diesem Wege zu Salzen der Unterchlorsäure gelangen zu können, MILLON wies jedoch nach, dass hierbei chlorsaures und chlorigsaures Kalium entsteht. Als Letzterer zur Darstellung des vermeintlichen Anhydrids der chlorigen Säure Methoden gefunden hatte, stellte er mit wässerigen Lösungen von ClO_2 eine Reihe von Salzen dar und bestimmte in den Barium-, Strontium-, Blei- und Silberverbindungen den Metallgehalt, welcher für dieselben zur Formel $MClO_2$ führte. Die Vff. stellten die zu ihren Versuchen dienende Unterchlorsäure nach der von SCHACHERL (S. 210) modificirten Methode von CALVERT und DAVIES dar. Um die zur Zersetzung nöthige Menge Kaliumhydroxyd annähernd bestimmen zu können, wurde der Gehalt der verdünnten Unterchlorsäurelösung dadurch bestimmt, dass man zuerst Eisenvitriollösung und freie Schwefelsäure darauf einwirken liess, wodurch Ferrisulfat und Salzsäure entsteht, und dann das überschüssige Eisenoxydul durch Chamäleon titrirte. Diese Methode hat sich als hinreichend genau erwiesen. Zur Darstellung des Kaliumsalzes versetzte man die sorgfältig vor dem Lichte geschützte Unterchlorsäurelösung mit der nöthigen Menge chlorfreier Kalilauge und dampfte nach erfolgter Entfärbung im Vacuum bei einer Temperatur von 45—50° ein, bis eine Ausscheidung von chlorsaurem Kalium erfolgte. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt, die Mutterlauge sodann mit Alkohol versetzt, um das chlorsaure Kalium abzuscheiden, die alkoholische Flüssigkeit im Vacuum verdunstet und fractionirt krystallisirt. Die zweite Fraction wurde zur Analyse benutzt. Das chlorigsaure Kalium krystallisirt in dünnen Nadeln, es zerfliesst bei längerem Stehen an der Luft. Seine Lösung giebt mit löslichen Blei- und Silbersalzen sofort gelbe Niederschläge.

Die aus der Analyse berechnete Formel ist $KClO_2$. Aus diesem Salze wurden durch Fällung das Silber- und das Bleisalz dargestellt, welche bei der Analyse die Formel $AgClO_2$, resp. $Pb(ClO_2)_2$ ergaben. Obwohl also bis jetzt weder Chlortrioxyd, noch die demselben entsprechende Säure im freien Zustande bekannt sind, so ist doch, wie aus dieser Untersuchung hervorgeht, die Existenz der chlorigsauren Salze nicht zu bezweifeln. (LIEB. Ann. **209.** 203—10. Ende Oct. [26. Juni.] Graz, Univ.-Labor.)

Heinr. Züblin, Ueber *Halogene.* In neuester Zeit ist die Frage über den Sauerstoffgehalt der Halogene durch V. MEYER's Untersuchungen über die Dampfdichte derselben bei hoher Temperatur wieder angeregt worden. Dies ist für den Vf. eine Veranlassung gewesen, die Frage nach einem etwaigen Sauerstoffgehalte derselben von neuem zu prüfen. Die Originalabhandlung enthält eine ausführliche Beschreibung der Versuche und der dazu benutzten Apparate, worauf zu verweisen ist. Als Resultat hat sich ergeben, dass, trotzdem die mannigfachst abgeänderten und die denkbar günstigsten Bedingungen für die Isolirung des Sauerstoffes aus den Halogenen zur Beobachtung kommen, keinerlei Beobachtung gemacht wurde, welche dem Sauerstoffgehalte der Halogene irgend wie zur Stütze dienen könne. Die Versuche sind unter der Leitung von V. MEYER ausgeführt worden. (Aus des Vf's. Inaug.-Dissert. Zürich 1881; LIEB. Ann. **209.** 277—308. Ende Oct. Zürich.)

W. Müller-Erzbach, Die nach dem Grundsatze der kleinsten Raumerfüllung abgeleitete *chemische Verwandtschaft des Fluors zu den Metallen.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2212 bis 2214. 24. [14.] Oct.)

Franz Pfeifer, Ueber die *Elektrolyse von Antimonchlorürlösungen* und über das *explosive Antimon.* Bekanntlich scheidet sich bei der Elektrolyse einer Lösung von Antimonchlorür oder Brechweinstein in Salzsäure unter gewissen Umständen an der negativen

Elektrode ein Körper von metallischem Aussehen ab, welcher beim Ritzen oder Brechen, bei der Berührung mit einem glühenden Drahte oder bei dem Ueberschlagen des elektrischen Funkens unter bedeutender Temperaturerhöhung dichte Nebel von Antimonchlorür ausstösst und mehr oder weniger zerklüftete Stücke gewöhnlichen Antimons zurücklässt. Aehnlich verhält sich das auf galvanischem Wege aus Lösungen von Antimontrioxyd in Bromwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure ausgeschiedene Antimon.

Nach Gore (**58**. 400), dem Entdecker dieser merkwürdigen Substanz, enthält dieselbe immer kleine Mengen aller Bestandtheile der von dem Strome durchflossenen Lösung; insbesondere, wenn sich der Körper aus einer Lösung von Antimonchlorür in verdünnter Salzsäure abgeschieden hat, nebst metallischem Antimon, Antimonchlorür, Salzsäure und Spuren von Wasser. Die Substanz kann unter Eiswasser zu feinem Pulver zerrieben werden, ohne ihre Explosionsfähigkeit zu verlieren. Wasser nimmt aus dem Pulver nur Spuren freier Säure auf; Salzsäure und Weinsäure entziehen ihm nur geringe Mengen der Antimonsalze. Bei sehr langem Aufbewahren des Pulvers im trocknen Zustande oder bei allmäligem Erwärmen desselben unter Wasser büsst es seine Fähigkeit zu explodiren ein. Dann röthet es stark blaues Lackmuspapier und mit Weinsäure kann man daraus leicht grössere Mengen von Antimonsalzen ausziehen.

Gore hält diesen Eigenschaften zufolge den ursprünglichen Körper für eine schwache chemische Verbindung von metallischem Antimon mit einer der erwähnten Antimonverbindungen.

Das Wesen der Umwandlung selbst besteht nach Gore, zum Theil wenigstens, in einer chemischen Zersetzung, nach deren Vollendung, wenn sich die Umwandlung langsam vollzieht, die Bestandtheile als mechanisches Gemenge zurückbleiben. Was die Wärmeentwickelung betrifft, so vergleicht Gore die Umwandlung, welche das explosive Antimon erfährt, mit den molekularen Veränderungen von Schwefel, Selen, Jodquecksilber etc., und ist derselbe nicht abgeneigt, hier die Wirkung einer bisher unbekannten, und gleich der Wärme, der Elektricität, dem Magnetismus etc. in ihrer Form wandelbaren Naturkraft zu vermuthen.

Um die Natur dieser Substanz genau zu erforschen, stellte Vf. auf Veranlassung und unter der Leitung von v. Pebal eine Reihe von Versuchen an. In der Absicht, die Gültigkeit des elektrolytischen Gesetzes in dem gegebenen Falle einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen und weiter die Abhängigkeit der Zusammensetzung des explosiven Antimons von der Concentration der Lösung und eventuell von der Stromstärke und der Temperatur zu ermitteln. Endlich sollten die bei der Explosion entwickelten Wärmemengen sorgfältig gemessen und im Falle ihrer Veränderlichkeit die Ursachen erforscht werden.

Die Versuche waren so eingerichtet, dass sich während der ganzen Dauer der Elektrolyse die Zusammensetzung der Antimonchlorürlösungen in allen Schichten gleichförmig vollzieht. Die Stromstärke wurde mit einer Tangentenbussole und einem Poggendorff'schen Silbervoltameter gemessen. Der erste Theil der Untersuchung, welcher sich auf die Bildung und Zusammensetzung des explosiven Antimons erstreckt, hat zu folgenden Resultaten geführt.

1. Die Quantitäten metallischen Antimons sind stets proportional den Quantitäten des durch denselben Strom abgeschiedenen Silbers. Dieses Verhältniss ist unabhängig von dem Antimonchlorürgehalte der Lösung, von den wechselnden Mengen des mit dem Antimon verbundenen Antimonchlorürs, von der Stärke und Dichte des Stromes und von der Temperatur.

2. Das aus dem elektrolytischen Aequivalent berechnete Atomgewicht des Antimons, 121, liegt zwischen den bisher von verschiedenen Chemikern als richtig angenommenen Atomgewichten 120 und 122 und nähert sich dem wahren Atomgewichte vermuthlich mehr, als eine der genannten Zahlen.

3. Der Strom zersetzt primär nur die Salzsäure; der ausgeschiedene Wasserstoff reducirt aus dem Antimonchlorür metallisches Antimon und dieses erst nimmt aus der umgebenden Lösung Antimonchlorür auf.

4. Das explosive Antimon enthält keinen occludirten Wasserstoff.

5. Das explosive Antimon ist völlig amorph und stellt eine compacte Masse dar, in welcher sich nur hier und da, am häufigsten um den Platindraht, kleine Höhlungen befinden, verursacht durch Wasserstoffbläschen, welche sich vorzugsweise im Beginn der Elektrolyse abscheiden.

6. Der grösste Theil des aufgenommenen Antimonchlorürs ist, innig gebunden, ein Bestandtheil der metallischen Substanz; die kleinen Quantitäten von Wasser und Chlorwasserstoff und eine gewisse, jedenfalls kleine Menge von Antimonchlorür sind aller Wahrscheinlichkeit nach nur mechanisch als Mutterlauge in den Hohlräumen eingeschlossen.

7. Der Antimonchlorürgehalt des explosiven Antimons [illegible] ..hen 4,8 und

7,9 p. c. Innerhalb dieser Grenzen hängt derselbe von der Anzahl der Antimonchlorürmoleküle ab, welche sich in unmittelbarer Nähe der sich ausscheidenden Antimonatome befinden. Die Anzahl der ersteren wird aber beeinflusst durch die Concentration der Lösung, durch die Stromdichte und die Temperatur, so dass der Antimonchlorürgehalt zunimmt mit der Concentration der Lösung, mit der Temperatur und mit verminderter Dichte des Stromes.

8. Das spec. Gewicht des explosiven Antimons vermindert sich mit zunehmendem Antimonchlorürgehalte.

Die Resultate der Messungen der bei der Explosion des Körpers entwickelten Wärmemengen und die sich daraus ergebenden Schlüsse auf die Natur der Substanz werden im zweiten Theile dieser Untersuchung veröffentlicht werden. (Lieb. Ann. **209.** 161—84. Ende Oct. [16. Juni.] Graz, Univ.-Labor.)

O. Kaspar, Ueber die *Reinheit des im Handel vorkommenden Jodkaliums.* Um den Procentgehalt an reinem Jodkalium in käuflichen Präparaten zu bestimmen, bedient sich Vf. des Quecksilbersublimates. Die Methode, die noch den Vortheil hat, dass fremde Salze, wie K_2CO_3, KBr und KCl nicht störend wirken, beruht auf folgender Reaction:

$$HgCl_2 + 4KJ = 2KCl + (HgJ_2 + 2KJ).$$

4 Mol. Jodkalium werden demnach genau durch 1 Mol. Sublimat in der Weise zersetzt, dass neben Chlorkalium ein lösliches Doppelsalz entsteht, analog wie bei der Bestimmung der Blausäure nach der Liebig'schen Methode. Fügt man aber einen Ueberschuss von Sublimat hinzu, so wird das Doppelsalz wieder zersetzt und Quecksilberjodid scheidet sich aus:

$$HgCl_2 + (HgJ_2 + 2KJ) = 2KCl + 2HgJ_2.$$

Sobald diese Ausscheidung beginnt, ist die Reaction beendigt. Um die titrirte Quecksilberlösung darzustellen, löst man 2,71 g Sublimat in der nöthigen Menge Wasser und verdünnt bis auf 100 ccm. 1 ccm dieser Lösung zeigt nach obiger Gleichung 0,06643 Jodkalium an. Um nun die Titrirung vorzunehmen, macht man sich eine Lösung, welche in 50 ccm 10 g Jodkalium enthält und verwendet von derselben je 5 ccm per Titration. Man bringt dieselben in ein Becherglas, lässt nach und nach aus einer in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette von der obigen titrirten Lösung zufliessen, bis eine bleibende röthlichgelbe Färbung entsteht. Die Sublimatlösung stellt man sich zweckmässig für den jedesmaligen Gebrauch frisch dar.

Vf. hat nach dieser Methode viele Sorten Jodkalium aus verschiedenen Bezugsquellen untersucht und gefunden, dass in der Reinheit dieses viel gebrauchten Medicamentes ein grosser Unterschied besteht, insofern der Procentgehalt an reinem Jodkalium von 88,0197 bis 99,6400 wechselt; auf Grund der mit selbst bereitetem Jodkalium angestellten vergleichenden Prüfungen glaubt er nicht zu weit zu gehen, wenn er einen Minimalgehalt von 96 bis 97 p. c. verlangt. (Schweiz. W. f. Pharm. 1881. 19; Arch. Pharm. [3.] **16.** 298—99. Ende Oct.)

Filhol, *Einwirkung des Schwefels auf alkalische Sulfide in sehr verdünnter Lösung.* Wenn Schwefel auf eine sehr verdünnte Lösung von Einfach-Schwefelnatrium wirkt, so veranlasst er die Bildung eines Polysulfides, ohne dass dabei eine irgendwie bemerkbare Menge von Hyposulfit entsteht. Der Vorgang ist gerade so, als wenn das Monosulfid trotz der Verdünnung bestehen geblieben wäre. Allein es ist jedenfalls richtiger, anzunehmen, dass es sich unter dem Einflusse des Wassers nach der Gleichung

$$2NaS + 2HO = NaSHS + NaOHO$$

in Sulfhydrat und Hydrat umsetzt und sich dann unter dem Einflusse des Schwefels unter Bildung eines Polysulfids wieder regenerirt. In der That ist die bei der Bildung eines Gemenges von Sulfhydrat und Hydrat entwickelte Wärme geringer, als diejenige, welche bei der Wiederbildung von Wasser und bei der Bildung des Polysulfids frei wird. Wie dem aber auch sei, so beobachtet man, dass, wenn man Lösungen, welche die Elemente von Natriummonosulfid und Natriumsulfhydrat nebst Schwefel enthalten, in geschlossenen Röhren bei Abschluss von Luft erhitzt, kein Polysulfid entsteht, während Lösungen, welche die Elemente des Monosulfids enthalten, sich gelb färben und alle Eigenschaften der Polysulfide zeigen.

Die Schwefelwässer der Pyrenäen zeigen das ebengenannte Verhalten. Ein Liter des Wassers von Bagnères-de-Luchon wurde mittels einer Jodlösung titrirt und ergab einen Gehalt an Schwefel, welcher einer Verbindung von 0,0544 g Natriumsulfhydrat und 0,0389 g Natriumhydrat oder 0,0758 g Natriummonosulfid entsprach. Das durch Zinkacetat entschwefelte und filtrirte Wasser zeigte überdies noch einen Gehalt von 0,0124 g Hyposulfit im Liter. Nach der Umwandlung in Polysulfid auf die oben beschriebene

Weise verbrauchte man für ein Liter 0,0292 g Jod, während vorher nur 0,0247 g gebraucht wurden. Diese Vermehrung ist die Folge der Umwandlung des in dem Wasser enthaltenen alkalischen Silicates in Sulfid und Hyposulfit:

$$3\,NaOHO + S_8 = 2\,NaS_3 + NaO, S_2O_2.$$

Die Menge des vorhandenen Silicates entspricht 0,0200 g Hyposulfit. Man hat daher:

1. Präexistirendes Hyposulfit	0,0124 g
2. Neu gebildetes Hyposulfit	0,0200 „
Summa	0,0324 g.

Bei der Analyse ergab die Polysulfidlösung einen Gehalt von 0,0347 g Hyposulfit, welche Zahl der obigen nahekommt. Der geringe Ueberschuss ist wohl auf den Einfluss der Luft zurückzuführen, welcher nicht ganz verhütet werden konnte. Wenn das Alkalihydrat, welches durch das Einwirken des Wassers auf das ursprüngliche Sulfid entsteht, so auf den Schwefel gewirkt hätte, als wenn es frei gewesen wäre, so hätten sich 0,0255 g Hyposulfit bilden müssen und die Menge des letzteren würde sich in dem polysulfidhaltigen Wasser auf 0,0579 g gesteigert haben. Es ist demnach offenbar, dass bei Gegenwart von Schwefel das Gemenge NaSHS + NaOHO die umgekehrte Reaction giebt unter Bildung eines Polysulfids von der Formel $2\,NaS_3 + 2\,HO$. (C. r. **93.** 590—91. [17.*] October.)

Ernst Beckmann, Ueber *Bariumaluminate und die basischen Haloïdsalze des Bariums.* Vf. hat eine Reihe von Körpern dargestellt, welche als Verbindungen von Thonerde mit Baryt, resp. Bariumoxychlorid (-bromid, -jodid) aufgefasst werden können. Es sind die folgenden:

$$Al_2O_3\,2\,BaO + 5\,H_2O;\; Al_2O_3BaO + H_2O;$$
$$Al_2O_3\,2\,BaO + H_2O;\;\; Al_2O_3\,3\,BaO + 2\,H_2O;$$
$$Al_2O_3\,BaO\,3\,BaCl_2 + 6\,H_2O;\; Al_2O_3\,BaOBaCl_2 + 11\,H_2O;$$
$$Al_2O_3\,BaOBaBr_2 + 11\,H_2O;\; Al_2O_3\,BaOBaJ_2 + 11\,H_2O.$$

Ferner wurde durch Einwirkung von Barythydrat auf Chlorbarium, resp. Brombarium und Jodbarium Verbindungen erhalten, welche durch die Formeln $Ba(OH)Cl + 2\,H_2O$, resp. $Ba(OH)Br$ und $Ba(OH)J + 4\,H_2O$ ausgedrückt werden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2151—58. 24. [12.] Oct. Braunschweig.)

Fr. Farsky, *Vogelbeerentrester.* In einer Poirièr'schen Presse ausgepresst, betragen die Trester gegen 30 p. c. des ursprünglichen Gewichtes und enthalten an 50 p. c. Feuchtigkeit. Ihres besonderen Aromas wegen verzehrt sie das Vieh mit ungewöhnlicher Vorliebe; ihre Zusammensetzung jedoch, wie auch die Erfahrung zeigen, dass sie eher als Genussmittel oder Gewürz, denn als Futter zu gebrauchen sind. Getrocknet gaben die Trester folgende Analysenresultate:

Wasser	6,7636 p. c.	0,0000 p. c.
Eiweisskörper	1,0068	1,0799
Fett	1,5718	1,6859
Cellulose	10,6500	11,4228
Andere N-freie Körper	78,7873	83,4298
Asche	2,2205	2,3816
	100,0000 p. c.	100,0000 p. c.
Oxalsäure	1,3262	1,3596

K_2O	22,3966
Na_2O	Spuren
CaO	13,0507 p. c.
MgO	6,0748
Fe_2O_3	6,7423
Al_2O_3	4,3725
Mn_2O_3	4,9399
P_2O_5	22,1963
SO_3	4,7396
SiO_2	15,1201
Cl	1,2103
	100,8431 p. c.
Ab für Cl	0,2727
	100,5704 p. c.

(Listy chem. **6.** 1—3. Oct.)

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

F. Hüppe, Ueber das *Verhalten ungeformter Fermente gegen hohe Temperaturen.* Ungeformte Fermente überstehen selbst in den concentrirtesten Lösungen niemals 100° C., in den gewöhnlichen schwachen Lösungen werden sie sogar zwischen 70 und 90° C. schon vernichtet. Seit Buckland W. Bull's Publication über das Emulsin ist es aber bekannt, dass sie getrocknet selbst 100° und darüber ertragen können, ohne dass ihre Wirksamkeit zerstört wird. Vf. untersuchte nach dieser Hinsicht speciell P[illegible] das tryptische (Trypsin) und diastatische Ferment des Pankrea[illegible] in ganz dünnen Schichten verschieden lange Zeiten hindurc[illegible]

verschieden lange über Schwefelsäure getrocknet worden waren. Beim Erhitzen war es gleichgültig, ob die getrockneten Präparate allmälig oder unmittelbar auf die gewünschte Temperatur gebracht, oder ob sie vorher eine Zeit lang bei 100° gehalten wurden. Zum Austrocknen reicht ein 48stündiges Verweilen über Schwefelsäure für alle Fälle aus, während bei 24 Stunden der Erfolg ein erheblich geringerer war. Trocknes Pepsin konnte in maximo $^1/_4$ Stunde auf 169—170°, Malzdiastase (Vf. hatte ein nicht ganz sicheres Präparat in Händen) $^1/_4$ Stunde auf 158° und das tryptische und diastatische Ferment des Pankreatins ebenso lange auf 159—162° C. erhitzt werden, ohne dass die Wirkungen aufgehoben wurden. Diese Grenze der Widerstandsfähigkeit getrockneter ungeformter Fermente gegen Hitze ist bei der complicirten, noch ganz unbekannten Zusammensetzung dieser Körper zur Zeit keine absolute, sondern nur annähernd bestimmbar und scheint im Allgemeinen zwischen 160—170° C. zu liegen.

Als Peptonreaction diente für die qualitativen Versuche die Biuretreaction (eine kalische Kupfersulfatlösung wird bei Gegenwart von Pepsin rosa bis hellpurpurroth gefärbt), wobei Vf. sich durch Controlproben gegen die Einwände, welche Hofmeister gegen die Zulässigkeit dieser Reaction erhoben hat (Ztschr. f. phys. Chem. 1878/79. **2.** 293), schützte. Bei einigen quantitativen Versuchen fand Vf. regelmässig, dass das reine, nur durch Alkohol fällbare Pepton mit alkalischer Kupferlösung ein dunkles Purpurroth ergab, wenn das Fibrin durch Pankreatin verdaut wurde, dagegen nur ein helles Rosa, wenn es durch Pepsin verdaut war, auch wenn sich im letzteren Falle mehr Pepton gebildet hatte.

Vf. fand in Uebereinstimmung mit Salkowski und im Gegensatze zu Finkler, dass erhitzte und nicht erhitzte Fermente bei ihrer Wirkung dieselben Producte bilden und dass beim Erhitzen derselben bis auf 100° C. quantitativ keine Verschiedenheiten auftreten. Dagegen wird beim Erwärmen auf eine Temperatur über 100° C. sowohl weniger Eiweiss peptonisirt, als auch event. weniger Stärke invertirt. Weniger deutlich zeigte sich letztere Thatsache bei der Fibrinverdauung, weil die Schwierigkeiten, beim Abwägen des feuchten Fibrins gleiche Eiweissmengen für die Verdauungsversuche zu erhalten, Fehler veranlassten, welche man allerdings noch als innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegend betrachten kann. Auffallender traten hinwiederum diese quantitativen Verschiedenheiten bei der Bildung der Maltose aus Stärke durch das diastatische Ferment des Pankreatins hervor. Auf 110° C. erhitztes Pankreatin bildete aus Stärke 10,5 und 2,02 p. c. Maltose, während nicht erhitztes Pankreatin 12,8 und 3,2 p. c. Maltose unter denselben Umständen gebildet hatte.

Hinsichtlich der Desinfectionsfrage ergiebt sich aus den Versuchen als praktische Consequenz, dass nicht geformte Fermente im trocknen Zustande mit den bei der Desinfectionspraxis in Anwendung kommenden Hitzegraden nicht mit Sicherheit zerstört werden und dass eine sichere Aufhebung ihrer Wirksamkeit nur nach vorheriger Befeuchtung zu erwarten ist. Im feuchten Zustande genügt schon die Kochhitze unter allen Umständen zur Vernichtung der Wirksamkeit der ungeformten Fermente. Für die Hygieine ist diese Erfahrung sehr wichtig, da die Versuche als Ursache der Infectionskrankeiten immer und nur Mikroorganismen zu finden bis jetzt nicht gelungen sind und die Frage, welchen Antheil die ungeformten Fermente dabei haben, zur Zeit noch eine offene ist. (Mitth. des Kaiserl. Gesundheitsamts **1.** 341; Pharm. Centralh. **22.** 488—89. 3. Nov.)

Ad. Mayer, Ueber die *„Tödtungstemperatur" des Invertins.* (Ztschr. d. V. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **18.** 853—56. Nov.; Neue Ztschr. f. Spiritus-Ind. **4.** 16.)

v. Rechenberg, *Gehalt der thierischen und Pflanzenfette an freien Fettsäuren.* Nach des Vf's. Untersuchungen sind die Fette der Oelsamen, wie die in thierischen Fettgeweben abgelagerten Fette, Neutralfette, und enthalten nur Spuren freier, nicht flüchtiger und flüchtiger Fettsäuren, welche die Uebergangs-, resp. Zersetzungsstufen der Neutralfette repräsentiren. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2216—18. 24. [15.] Oct.; Leipzig, Knop's Lab.)

J. Reinke und **Krätschmar**, Ueber *aldehydartige Substanzen in chlorophyllhaltigen Pflanzenzellen.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2144—50. 24. Oct. [24. Sept.])

A. Ritter v. Liebenberg, *Untersuchungen über die Rolle des Kalkes bei der Keimung von Samen.* Der Vf. weist in diesen Untersuchungen nach, dass es eine grössere Zahl von Pflanzen giebt, denen bei der Keimung Kalk zugeführt werden muss, sollen die Reservestoffe der Samen vollkommen verbraucht werden und die Keimlinge nicht, wie dies schon Böhm für die Feuerbohne beobachtet hatte, infolge des Kalkmangels unter ganz bestimmten Erscheinungen absterben. Die Menge des in den Samen dieser Pflanzen enthaltenen Kalkes bestimmt bei mangelnder Kalkzufuhr das Maass der Entwickelung der Keimlinge. Vf. hat weiter beobachtet, dass manche Pflanzen diese Kalkzufuhr ganz entbehren können, dass dieselbe bei manchen vortheilhaft und endlich, dass für nicht wenig Pflanzen bei der Keimung die Zufuhr sämmtlicher mineralischer Nährstoffe von Vortheil ist.

In dem 2. Theile der Untersuchungen wird nachgewiesen, dass das Absterben der

Keimlinge bei mangelnder Kalkzufuhr nicht hervorgerufen wird durch einen schädigenden Einfluss der kalkfreien Lösungen auf die in ihnen wachsenden Wurzeln, sondern dass der Kalk direct als Nährstoff nothwendig ist. Es wird die sehr charakteristische Erscheinung des Absterbens von verschiedenen Seiten beleuchtet, ohne dass es aber dem Vf. gelungen wäre, den Zweck des Kalkes in der Pflanze mit Bestimmtheit bezeichnen zu können, wohl aber hat er nachgewiesen, dass die früher angenommene Stärkestockung infolge Kalkmangels nicht existirt. (Wien. Anz. 1881. 224. [13.*] Oct. Wien, Hochschule für Bodencultur.)

C. Arnold, *Spontane Bildung süsser Molken.* Im Laufe dieses Sommers kamen an der Thierarzneischule zu Hannover eine Ziege und eine Kuh zur Behandlung, da deren Milch beim Erhitzen gerann, trotzdem die Reaction der Milch in beiden Fällen amphoter war. Die Ursache der Gerinnung wurde in einem hohen Albumingehalte der Milch gesucht, was jedoch die chemische Analyse nicht bestätigte. Letztere nach HOPPE-SEYLER vorgenommen, ergab folgende Resultate:

	Ziegenmilch, feste Stoffe 14,88 p. c. hierin:	Kalkmilch, feste Stoffe 12,15 p. c. hierin:
Fett	5,08 p. c.	3,64 p. c.
Caseïn	3,51	2,92
Albumin	0,95	0,67
Zucker	4,16	3,48
Anorgan. Salze	0,742	0,64
	14,442 p. c.	11,35 p. c.

Da diese pathologische Veränderung der Milch nach einigen Tagen wieder verschwunden war, so konnten weitere Untersuchungen nicht angestellt werden, und wäre es deshalb von hohem Interesse, wenn diese Erscheinung auch anderweitig verfolgt würde.

Vf. sucht die Ursache in einem dem Labferment ähnlichen, jedoch erst bei 30—35° wirkenden Körper, der sich bereits in den Milchdrüsen bildet, und wäre jedenfalls bei weiteren Untersuchungen auf die Isolirung eines solchen Gewicht zu legen. (Rep. anal. Chem. **1**. 223. 1. Nov. Hannover.)

Francesco Selmi, *Weitere Studien über das Vorkommen phosphorhaltiger Basen im Harn und in verschiedenen Organen bei acuter Phosphorvergiftung.* (Arch. Pharm. [3.] **16**. 276—92. Ende Oct. Bologna.)

Ueber das Vorkommen von Peptonen in den Pflanzen,

von

E. SCHULZE und J. BARBIERI.

(Fortsetzung.)

Wenn die im Vorigen erwähnten Umstände vielleicht zur Folge hatten, dass wir für den Peptongehalt der Extracte etwas zu niedrige Zahlen fanden, so könnte ein anderer Umstand einen in der entgegengesetzten Richtung liegenden Fehler bedingt haben: Die bei den colorimetrischen Bestimmungen als Vergleichsobjecte benutzten Peptonpräparate waren zwar gereinigt, aber wir können doch nicht behaupten, dass sie ganz reines Pepton repräsentirten; falls sie aber neben Peptonen noch andere Stoffe enthielten, so müssen natürlich die colorimetrischen Bestimmungen etwas zu hohe Resultate geliefert haben.

Wenn aber auch aus den angeführten Gründen die für den Peptongehalt der Keimpflanzenextracte berechneten Zahlen nicht als genau anzusehen sind, so lassen sie sich doch jedenfalls nur dahin deuten, dass jene Extracte nur sehr geringe Peptonmengen enthielten.

Für diese Behauptung lassen sich noch weitere Beweise beibringen. Wir haben schon früher nachgewiesen, dass die Extracte aus 12—14 täg. etiolirten Lupinenkeimlingen sowohl wie aus gleichaltrigen Sojakeimlingen nach dem Behandeln

mit Gerbsäure noch ungefähr ebenso viel Stickstoff enthielten, als wenn sie nur zur Entfernung der Eiweissstoffe mit Bleihydrat erhitzt worden waren *. Wir haben diesen Versuch noch in anderer Weise wiederholt. Ein Extract aus dreitägigen Keimlingen wurde mit Bleihydrat unter Zusatz von etwas Bleiacetat behandelt, sodann mittels Schwefelwasserstoff von der geringen in Lösung gegangenen Bleimenge befreit, das Filtrat vom Schwefelblei mit überschüssiger Gerbsäure versetzt, der Niederschlag nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt, mit Wasser, welchem etwas Gerbsäure und schwefelsaures Magnesium zugesetzt war, ausgewaschen **, sodann getrocknet und mitsammt dem Filter mit Natronkalk verbrannt. Die so gefundene Stickstoffmenge betrug nur 0,015 p. c. der frischen Keimlinge (oder ungefähr 0,051 p. c. der Keimpflanzentrockensubstanz ***.

Nimmt man an, dass der Stickstoffgehalt der Peptone 16 p. c. beträgt und dass derselbe bei der Natronkalkverbrennung richtig gefunden wird, so würde sich daraus für die frischen Keimlinge nur ein Peptongehalt von ca. 0,1 p. c. berechnen (während für den gleichen Extract sich nach der colorimetrischen Methode ein Peptongehalt von ca. 0,2 p. c. ergab).

In derselben Weise behandelten wir einen Theil des oben erwähnten Extractes aus getrockneten Cotyledonen. Derselbe wurde nach dem Erhitzen mit Bleihydrat durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit, dann mit Gerbsäure versetzt, der Niederschlag nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt, in früher beschriebener Weise ausgewaschen und mit Natronkalk verbrannt. Die von demselben gelieferte Stickstoffmenge betrug 0,22 p. c. von der Trockensubstanz der Cotyledonen † — eine Quantität, welche im Vergleiche zu dem hohen Gehalte derselben an Gesammtstickstoff (10—11 p. c.) sehr gering erscheint. Der Peptongehalt der Cotyledonen würde sich danach auf 1,38 p. c. berechnen, während für den gleichen Extract nach der colorimetrischen Bestimmung 0,8—0,9 p. c. Pepton gefunden wurden.

---

* Wir reproduciren im Folgenden noch einmal die betreffenden in den Landw. Versuchsstat. **26.** 238 von uns mitgetheilten Zahlen:

	Stickstoffgehalt der Extracte nach Behandlung mit Bleihydrat p. c.	nach Ausfällung mit Gerbsäure p. c.
12 tägige Lupinenkeimlinge in frischem Zustande untersucht	7,29	7,35
Cotyledonen von 12 tägigen Keimlingen	7,65	7,41
15 tägige Sojakeimlinge (gelbe Sorte)	3,56	3,67
15 tägige „ (schwarze Sorte)	3,75	3,79

** Welchen Zweck dieser Zusatz hatte, ergiebt sich aus den früher erwähnten Angaben Hofmeisters. Wir bemerken noch, dass wir auch den mit Gerbsäure versetzten Extracten nach dem Absetzen des Niederschlages Magnesiumsulfat zugefügt haben, um zu prüfen, ob ein solcher Zusatz noch eine Ausscheidung hervorrufe. Dies war aber niemals der Fall. Es ergiebt sich daraus, dass die in den Extracten vorhandene Mineralstoffmenge vollkommen hinreichte, um die Peptone ausfällbar zu machen.

*** Analytische Belege: Der Extract aus 109 g Keimpflanzen wurde auf 325 ccm gebracht, je 40 ccm davon für die Ausfällung mit Gerbsäure verwendet. Bei der Verbrennung mit Natronkalk wurden erhalten:

a. 0,002267 g N (= 0,7 ccm Barytwasser; 1 ccm $Ba(OH)_2$ = 0,0032388 g N)
b. 0,001619 „ „ (= 0,5 „ „ „ „ „)

† Analytische Belege: Der Extract aus 9,154 g Trockensubstanz der Cotyledonen auf 125 ccm gebracht; 40 ccm davon mit Gerbsäure gefällt. Bei der Verbrennung mit Natronkalk wurden erhalten:

0,006478 g N (= 2,0 ccm Barytwasser; 1 ccm $Ba(OH)_2$ = 0,0032388 g N).

Dass diese Zahlen keine genauere Uebereinstimmung zeigen, kann kaum Wunder nehmen, da die colorimetrische Bestimmung nur ein annähernd richtiges Resultat liefern kann, da ferner die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass in den Gerbsäure-Niederschlag neben Peptonen noch andere stickstoffhaltige Substanzen eingehen *.

An dieser Stelle müssen wir noch hervorheben, dass nach unseren früheren Untersuchungen ** die Quantität der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffverbindungen in den Lupinenkeimlingen im ganzen eine sehr beträchtliche ist. Die auf solche Verbindungen fallende Stickstoffmenge betrug bei Keimlingen verschiedenen Alters 10—20 p. c., bei Cotyledonen der 12 tägigen Keimlinge sogar ca. 34 p. c. des Gesammtstickstoffes. Durch die in geringer Menge vorhandenen Alkaloide und Ammoniaksalze wird dieses Quantum nicht gedeckt; es müssen daneben noch in beträchtlicher Menge Eiweisszersetzungsproducte von noch unbekannter Natur vorhanden sein. Wir hoffen, dass es uns möglich sein wird, über dieselben durch weitere Untersuchungen Aufschluss zu gewinnen.

Es entsteht noch die Frage, ob die in den Extracten vorgefundenen Peptone in den lebenden Keimpflanzen schon präformirt waren oder ob sie vielleicht erst während der Darstellung der Extracte unter dem Einflusse von Fermenten sich gebildet hatten.

Bei Discussion dieser Frage ist zunächst darauf aufmerksam zu machen, dass bei der Darstellung der Extracte aus frischen Keimlingen die Verhältnisse einer Bildung von Peptonen auf Kosten vorhandener Eiweissstoffe insofern nicht besonders günstig waren, als die Extraction in der Kälte ausgeführt und möglichst schnell beendigt wurde (vom Zerreiben der Keimlinge bis zu dem Zeitpunkte, wo die Extracte im Wasserbade zur Coagulation gebracht wurden, vergingen nur ca. 2 Stdn.). Indessen können wir doch nicht behaupten, dass etwa vorhandene Fermente ganz ohne Wirkung auf das Eiweiss der Keimpflanzen gewesen seien. Jedenfalls aber ist nicht anzunehmen, dass die vorgefundenen Peptone sich ihrer ganzen Menge nach erst während der Extraction gebildet haben; denn wenn die Keimlinge peptonbildende Fermente enthielten, so ist doch wahrscheinlich, dass dieselben auch schon im Safte der lebenden Keimlinge von Wirkung waren.

Bei der Darstellung der Extracte aus getrockneten Keimpflanzen waren die Verhältnisse vielleicht günstiger für eine Wirksamkeit von Fermenten. Dass hier in der That eine solche im Spiele war, scheint der Umstand zu beweisen, dass der Peptongehalt der Extracte grösser wurde, als wir das Untersuchungsmaterial längere Zeit bei gelinder Temperatur mit Wasser digerirten. Es wird dies bewiesen durch folgenden Versuch.

Von den gepulverten Cotyledonen wurden 10 g lufttrockner Substanz (mit 9,154 g Trockensubstanz) 24 Stunden lang bei ca. 45° mit Wasser digerirt, der Extract sodann zur Entfernung der Eiweissstoffe coagulirt, mit Bleihydrat erhitzt und auf 180 ccm gebracht. Die so erhaltene Flüssigkeit gab die Biuretreaction so stark wie eine auf 1 : 1000 verdünnte Peptonlösung. Der Peptongehalt derselben würde sich danach auf 2 p. c. (ausgedrückt in Procent der Cotyledonentrockensubstanz) berechnen, während für den in anderer früher beschriebener Weise hergestellten Extract nur ein Peptongehalt von 0,8—0,9 p. c. gefunden wurde.

---

* Die Lupinen enthalten bekanntlich Alkaloide. Indessen ist es unwahrscheinlich, dass dieselben in den Gerbsäure-Niederschlag eingegangen sind, da nach Hugo C. E. Schulz (Landw. Jahrb. **8.** 50) die Lupinen-Alkaloide zwar durch Gerbsäure gefällt werden, aber im U[illegible] des Fällungsmittels sich wieder auflösen.

** Landwirthschaftl. Versuchsstat. **26.** 236.

Zum Beschlusse der über die Lupinenkeimlinge zu machenden Mittheilungen ist noch zu erwähnen, dass in denselben vielleicht auch ein zwischen Eiweiss und Pepton stehendes Uebergangsproduct enthalten ist. S. H. VINES * hat eine solche, von ihm als vegetabilisches Pepton bezeichnete Substanz in den Samen von Lupinus hirsutus und in den Cotyledonen der aus solchem Samen gezogenen Keimlinge in beträchtlicher Menge aufgefunden. Nach den von dem genannten Forscher gemachten Angaben ist diese Substanz nicht diffusibel; sie giebt die Biuretreaction. Ihre Lösung wird durch Erhitzen nicht zum Coaguliren gebracht; dagegen wird sie durch Alkohol, sowie durch Salpetersäure und Essigsäure gefällt; im Ueberschusse der Säuren löst sich der Niederschlag auf; Zusatz von Ferrocyankalium zur essigsauren Lösung bringt eine Fällung hervor.

Im Hinblick auf diese Eigenschaften kann man diese Substanz nicht als ein eigentliches Pepton betrachten; sie gleicht vielmehr, wie auch von VINES hervorgehoben wird, dem schon früher erwähnten Körper, welcher von KÜHNE als Hemialbumose, von SCHMIDT-Mülheim u. a. als Propepton bezeichnet und als eine Uebergangsstufe des Eiweisses zum Pepton betrachtet wird.

Dass auch in den von uns untersuchten Lupinenkeimlingen eine derartige Substanz vorhanden war, ist insofern nicht unwahrscheinlich, als die Extracte aus 3—4 tägigen Keimlingen, nachdem sie durch Erhitzen im Wasserbade vom coagulirbaren Eiweiss befreit waren, mit Essigsäure noch eine, freilich nicht sehr starke Fällung gaben; in den Extracten aus 12—14 tägigen Keimlingen konnten wir jedoch diese Erscheinung nicht mehr bemerken. Durch das Coaguliren unter Essigsäurezusatz, sowie durch das darauf folgende Erhitzen mit Bleihydrat wurde der fragliche Körper offenbar ausgefällt; denn die so behandelten Extracte gaben, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit worden waren, mit Essigsäure und Ferrocyankalium keine Fällung mehr **.

b. Sojakeimlinge. Wir beschränkten uns auf die Untersuchung von frischen 3 tägigen Keimlingen. 45 g davon (mit 16,1 g Trockensubstanz) wurden fein zerrieben, der Extract nach dem Erhitzen unter Essigsäurezusatz und Behandlung mit Bleihydrat auf 90 ccm gebracht. Eine Probe der Flüssigkeit gab beim Versetzen mit Natronlauge und Kupferlösung die Biuretreaction so stark, wie eine auf 1 : 1500 verdünnte Peptonlösung. Der Peptongehalt der Keimlinge könnte danach 0,13 p. c. der frischen Substanz oder 0,37 p. c. der Keimpflanzentrockensubstanz betragen haben.

c. Kürbiskeimlinge. Die zur Untersuchung gelangten Keimlinge waren aus 3 verschiedenen Arten von Kürbissamen gewonnen. In einem Falle prüften wir den Extract aus frischen Keimlingen, nachdem derselbe in geeigneter Weise vorbereitet war, direct auf Pepton. 120 g frische Keimlinge (mit 7,02 g Trockensubstanz) wurden unter Zusatz von etwas Sand fein zerrieben, der Brei auf ein Seihtuch gebracht, mit etwas Waser gewaschen, abgepresst, die ablaufende trübe Flüssigkeit durch Erhitzen unter Essigsäurezusatz zum Coaguliren gebracht und filtrirt, das Filtrat mit Bleihydrat unter Zusatz von wenig Bleiacetat erhitzt und auf 112

* Nach einem vom Autor uns freundlich zugesendeten Sep.-Abdrucke der im Journ. of Physiology Vol. III. Nr. 2 unter dem Titel „on the proteid substances contained in the seeds of plants" erschienenen Abhandlung.

** Einige Fälle (in denen vielleicht die Behandlung mit Bleihydrat nicht ganz in correcter Weise ausgeführt worden war) machten jedoch eine Ausnahme; es entstand in den betreffenden Lösungen durch Essigsäure und Ferrocyankalium noch eine schwache Trübung. Ob in diesem Falle etwas Eiweiss der Ausfällung entgangen war oder ob vielleicht noch etwas Propepton sich vorfand, müssen wir dahin gestellt sein lassen. (Diese Lösungen konnten natürlich nicht für die Ermittelung der Peptone benutzt werden.

ccm gebracht. Eine Probe der so behandelten farblosen Flüssigkeit gab die Biuretreaction so stark, wie eine auf 1:2000 verdünnte Peptonlösung. Der Peptongehalt der Keimlinge würde sich danach auf 0,047 p. c. (oder 0,8 p. c. der Keimpflanzentrockensubstanz) berechnen.

Bei Untersuchung der von einer anderen Samensorte stammenden Keimlinge wurden die Extracte mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, die Niederschläge mit Barytwasser zersetzt und die so erhaltenen Flüssigkeiten auf Peptone geprüft. Die aus 33,5 g frischer, ca. 8 tägiger Keimlinge (mit 24,8 p. c. Trockensubstanz) erhaltene und auf 20 ccm gebrachte Flüssigkeit gab die Biuretreaction so stark, wie eine auf 1:1000 verdünnte Peptonlösuug. Der Peptongehalt der Keimlinge würde sich danach auf ca. 0,25 p. c. der Trockensubstanz berechnen.

In einem anderen Versuche wurden 357 g frische 16—18 täg. etiolirte Keimlinge extrahirt, der Extract auf 550 ccm gebracht. 250 ccm davon wurden nach der Behandlung mit Bleihydrat mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Die bei Zersetzung des Niederschlages erhaltene Flüssigkeit gab, auf 20 ccm gebracht, die Biuretreaction gleich einer auf 1:1000 verdünnten Peptonlösung.

Eine andere Portion des gleichen Extractes wurde zur Entfernung der Eiweissstoffe mit essigsaurem Eisen erhitzt, dann wieder auf das ursprüngliche Volum gebracht. Der aus 150 ccm dieser Flüssigkeit erhaltene Phosphorwolframsäureniederschlag wurde mit Barytwasser zersetzt; die Zersetzungsflüssigkeit gab, auf 25 ccm gebracht, die Biuretreaction ungefähr so stark, wie eine auf 1:2500 verdünnte Peptonlösung. 100 ccm der obigen Flüssigkeit wurden sodann noch mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt, mit Gerbsäure- und Magnesiumsulfathaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und mit Natronkalk verbrannt. Derselbe gab nur 0,00194 g Stickstoff (= 0,00327 p. c. der frischen Keimlinge).

Endlich haben wir auch noch getrocknete 8—9 tägige Keimlinge, von einer dritten Samensorte stammend, untersucht. 25 g davon wurden mit Wasser angerührt, die Flüssigkeit im Wasserbade rasch auf 90^0 erhitzt, filtrirt, das Filtrat mit Bleizucker unter Vermeidung eines Ueberschusses versetzt, die von Bleiniederschlag abgelaufene Flüssigkeit für die Ausfällung von Phosphorwolframsäure verwendet, der so erhaltene Niederschlag mit Barytwasser zersetzt, die Zersetzungsflüssigkeit auf 25 ccm gebracht. Derselbe gab die Biuretreaction gleich einer auf 1:1000 verdünnten Peptonlösung.

In Betreff der Frage, ob die in den Extracten aus Kürbis- und Sojakeimlingen vorgefundenen Peptone zum Theil erst während der Extraction sich gebildet haben und in Betreff der Genauigkeit der für den Peptongehalt erhaltenen Zahlen, gilt hier natürlich das gleiche wie für die Lupinenkeimlinge.

II. Kartoffelknollen.

Zur Untersuchung gelangten vier Kartoffelsorten, nämlich Rosenkartoffel, König der Frühen, Bisquitkartoffel und Bodensprenger; in allen liessen sich Peptone nachweisen. Die Prüfung wurde in folgender Weise ausgeführt.

Aus den frisch zerriebenen Knollen wurde der Saft ausgepresst, nach mehrstündigem Stehen vom abgesetzten Stärkemehle abgehebert und durch Erhitzen unter Essigsäurezusatz zum Coaguliren gebracht. Die vom Eiweisscoagulum abfiltrirte Flüssigkeit versetzten wir mit Bleizucker unter Vermeidung eines Ueberschusses, filtrirten, säuerten das Filtrat stark mit Schwefelsäure an und versetzten mit Phosphorwolframsäure. Der Niederschlag wurde mit Barytwasser zersetzt. Die Zersetzungsflüssigkeiten waren stets etwas gelb gefärbt. Sie liessen sich durch

Einleiten von Kohlensäure entfärben; das niederfallende kohlensaure Barium riss den Farbstoff mit nieder. Die Filtrate wurden dann zur Prüfung auf Pepton mit Natronlauge und Kupferlösung versetzt.

Die frühe Rosenkartoffel gab bei der in dieser Weise durchgeführten Prüfung nur ausserordentlich schwache Reaction; stärker war die Reaction bei den drei anderen Sorten. Als von dem albuminfreien Safte derselben je 200 bis 250 ccm für die Ausfällung mit Phosphorwolframsäure verwendet, die bei Zersetzung der betreffenden Niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten auf 50 ccm gebracht und sodann mit Natron und Kupferlösung versetzt wurden, entsprachen die auftretenden Färbungen denjenigen einer auf 1 : 1500 bis 1 : 2000 verdünnten Lösung. 100 ccm des Saftes können danach 0,016—0,021 g Pepton enthalten haben.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden andere aus den gleichen Kartoffelsorten gewonnene Saftproben anfangs in der gleichen Weise verarbeitet, die bei Zersetzung der Phosphorwolframsäure-Niederschläge erhaltenen Flüssigkeiten aber nicht mit Kohlensäure behandelt, sondern zur Entfärbung mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung versetzt, die Filtrate auf Pepton geprüft. Auch in diesen Fällen enthielten wir deutliche Peptonreaction; dieselbe war jedoch etwas schwächer als bei dem früheren Verfahren.

Endlich haben wir noch einige Kartoffelproben, nachdem sie mit Bleizucker gefällt und nach Beseitigung des Bleiniederschlages mit Schwefelwasserstoff behandelt worden waren, mit Gerbsäure ausgefällt, die so erhaltenen Niederschläge nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt, in der früher beschriebenen Weise ausgewaschen und mit Natronkalk verbrannt.

(Schluss folgt.)

Patente: C. v. Buch, Oxford. *Krystallisation von Kohlenstoff.* a. Dunkle Entladungen durch Schwefelkohlenstoff unter Druck; b. Glühen von Aluminiumfluorid mit Ammoniumcarbonat; c. Auflösen von Kohlenstoff in flüssiger Kohlensäure. (E. P. 804 v. 24. Febr. 1880 und 830 v. 29. Febr. 1880.) — E. Carey, H. Gaskell und J. Hurter, Widnes. *Reinigung von Alkalilösungen und Erzeugung von Ammoniak.* Behandlung mit Kohlensäure, dann mit einem Oxydationsmittel (Braunstein oder Natriumnitrat) bei hoher Temperatur zur Beseitigung der Schwefelverbindung. (E. P. 608 v. 11. Febr. 1880.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 48. **Chemisches Central-Blatt.** 30. Novbr. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6-8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

A. Ancelin, Ueber die *Erwärmung der Eisenbahnwagen durch krystallisirtes Natriumacetat.* Das Wasser war bisher infolge seiner grossen Wärmecapacität das geeignetste Mittel zur Ansammlung von Wärme; unter Anwendung gewisser schmelzbarer Körper, besonders des Natriumacetates, $C_2H_3NaO_2 + 6H_2O$, lässt sich aber wegen der latenten Schmelzungswärme eine bedeutend grössere Wärmemenge aufspeichern, als in dem gleichen Volum Wasser ohne Erhöhung der Anfangstemperatur. Das Salz schmilzt bei 59°; die dazu nöthige Wärme beträgt ungefähr 94 cal. Ein Gefäss von 11 l Inhalt enthält ungefähr 15 kg Acetat. Erhitzt man dasselbe bis auf 80°, welche Temperatur man gewöhnlich den Wasserwärmern giebt, so hat man:

Spec. Wärme zwischen 80 und 60°	225 cal
Latente Schmelzungswärme	1410 „
Sensible Wärme zwischen 60 und 40° . . .	96 „
Summa	1731 cal.

Dasselbe Gefäss mit Wasser von 80° gefüllt, würde bei der Abkühlung auf 40° nur 440 cal abgeben, sonach besitzt das Salz eine etwa viermal so grosse Heizkraft als das Wasser. Die Erfahrung bestätigt dies. Die äussere Temperatur der Wärmflasche sinkt zuerst wie bei einer mit Wasser gefüllten bis auf etwa 54°, welche Temperatur der inneren Erstarrungstemperatur von 59° entspricht; hierauf bleibt die Temperatur mehrere Stunden lang constant und sinkt dann in jeder folgenden Stunde um je 2—3° auf 40° herab, woraus sich eine wenigstens viermal grössere Heizungsdauer ergiebt als für Wasser. Eine Erneuerung der Wärmflaschen der Eisenbahnwagen, welche jetzt wenigstens alle zwei Stunden geschehen muss, würde unter Anwendung des Acetats erst nach 10 Stunden nöthig sein, woraus eine Ersparniss von $^3/_4$ der Handarbeit und eine weit geringere Belästigung der Reisenden resultirt.

Hiermit ist noch eine bedeutende Ersparniss an der zur Wiedererwärmung benöthigten Wärme verbunden, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt.

Die Wasserflaschen sinken, nachdem sie aus dem Wagen genommen sind, bald auf 10° herab, eine Temperatur, welche eigentlich kaum erreicht werden darf. Um sie wieder in Dienst zu setzen, muss man sie auf 90° erwärmen, und man hat also für die viermalige Heizung einer Wasserwärmflasche von 11 l Inhalt 80 mal 11 mal 4 gleich 3520 cal nöthig. Diese Apparate haben, wenn sie in den Wagen gebracht werden, eine Temperatur von 80°, zur Benutzung gelangen also von der aufgewendeten Wärme nur 40 mal 11 mal 4 gleich 1760 cal, d. h. etwa 50 p. c. Für eine Wärmflasche mit 15 kg Acetat, die auf 10° abgekühlt ist und auf 90° wieder erwärmt werden soll, braucht man:

Von 10—40° . . .	30 mal 0,32 mal 15 =	144 cal
Von 40—60° . . .	20 mal 0,32 mal 15 =	96 „
Latente Schmelzungswärme	. . . . . .	1410 „
Von 60—90° . . .	. . . . . .	337 „
	Summa	1987 cal.

Von diesen werden nicht benutzt:

Von 10—40° . . .	. . . . . .	144 cal
Von 90—80° . . .	. . . . . .	112 „
	Summa	256 cal.

Die Erwärmung für Wasser verlangt also einen Aufwand von 3520 cal, während die des Acetats nur 1987 cal erfordert. Eine weitere Ersparniss liegt darin, dass die 1987 cal in dem Acetat durch eine einmalige Heizung angehäuft werden, während die Erwärmung der 3520 cal eine viermalige Erwärmung des Wassers verlangt.

Die Füllung der Wärmflaschen geschieht ein für allemal unter Anwendung gewisser sehr einfacher Vorsichtsmaassregeln behufs Verhinderung einer Ueberschmelzung: die Stöpsel müssen eingelöthet werden, um jedes Ausfliessen zu verhüten. Die Erwärmung erfolgt durch Einsenken in siedendes Wasser. Das Natriumacetat ist ein sehr beständiger Körper und seine Benutzbarkeit ist deshalb nahezu unbegrenzt.

In Frankreich sind auf verschiedenen Bahnen Versuche damit angestellt worden und für den gegenwärtigen Winter sind zahlreiche Apparate in Bereitschaft. Mit der königl. Gesellschaft der portugiesischen Eisenbahnen ist ein Vertrag geschlossen und sehr wahrscheinlich wird das System auch für die oberitalienischen Bahnen angenommen werden. Endlich sind auch Versuche auf den nordspanischen Bahnen und in England im Gange. (C. r. **93.** 309—11. [8.*] Aug.)

4. Organische Chemie.

Otto Hecht, Ueber *Isoheptylsäure aus β-Hexyljodür*. Ausführlicher Bericht, über den schon **78.** 786 eine kurze Mittheilung gegeben wurde. Vf. beschreibt die Darstellung dieser Säure, welcher die Formel $CH_3-\underset{\displaystyle CO_2H}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ zukommt. Ferner den Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Pseudopropylester, das K-, Na-, Li-, Am-, Ba-, Sr-, Ca-, Zn- und Ag-Salz. (Lieb. Ann. **209.** 309—38. Ende Oct. [Aug.] Würzburg.)

M. Conrad und **C. A. Bischoff**, Ueber *Nitromalonsäureester und dessen Derivate*. Dieser Ester wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure (aus Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und Arsenigsäureanhydrid) auf ein Gemenge von 16 g Malonsäureester und einer alkoholischen Lösung von 2,3 g Natrium dargestellt. Man leitete so lange Gas ein, bis nichts mehr absorbirt wurde, versetzte dann das Product mit Wasser, wobei sich ein Oel abschied. Die wässerige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Rückstand mit dem abgehobenen Oele vereinigt. Nachdem letzteres gut ausgewaschen war, wurde es im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet, wobei man es selbst in einer Kältemischung nicht krystallinisch erhalten konnte. Eine völlige Reinigung war nicht möglich. Die Analyse ergab indess, dass der erwartete Körper $C_7H_{11}O_5N$ vorlag. Das spec. Gewicht des Nitrosomalonsäureäthers ist 1,149 bei 15°. Er ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. In Natronlauge löst er sich mit gelber Farbe auf. Durch Verseifung mit Kalilauge entsteht nitrosomalonsaures Kalium, $C_3HNO_5K_2 + {}^1/_2 Aq$, welches mit Silbernitrat einen weissen, anfangs amorphen, später krystallinisch werdenden, im Lichte sich schwärzenden Niederschlag giebt. Aus diesem Silbersalze wurde die freie Nitrosomalonsäure durch Zersetzen mit Salzsäure und Schütteln mit Aether erhalten. Sie krystallisirt in Nadeln, die beim Erhitzen schmelzen und explodiren. Die wässerige Lösung der Säure zerfällt beim Erwärmen auf ungefähr 40° in Kohlensäure und Blausäure und zersetzt sich ganz nach den Angaben von Baeyer im Sinne der Gleichung:

$$COOH-CNOH-COOH = 2CO_2 + CNH + H_2O.$$

Was die Constitution des Nitrosomalonsäureesters betrifft, so gelangten Vff., indem sie durch Einführung eines organischen Restes (Benzyl) das nitrosobenzylmalonsaure Kalium darstellten, zu der Formel:

$$COOC_2H_5-CH(NO)-COOC_2H_5.$$

Das letztgenannte Kaliumsalz entwickelt bei 180° Kohlensäure und Blausäure und hinter-

isst neben Cyankalium und Kaliumcarbonat noch ein stickstofffreies, in Wasser unlös-iches, farbloses, schwach angenehm aromatisch riechendes Oel, welches zwischen 205 und 210° unzersetzt übergeht und aller Wahrscheinlichkeit nach nichts anderes als Benzylal-cohol ist. Die Zersetzung des Kaliumsalzes ist dann in folgender Weise aufzufassen:

$$COOK-C(C_7H_7)NO-COOK + H_2O = K_2CO_3 + C_7H_7OH + CNH + CO_2.$$

Durch Umwandlung des Kaliumsalzes in das Silbersalz und Zersetzung desselben mit Salzsäure wurde die freie Nitrobenzylmalonsäure, $(COOH)_2C(C_7H_7)NO$, dargestellt, welche n weissen Blättchen krystallisirt. Bei 120° unter Entwickelung von Kohlensäure und Blausäure und Hinterlassung einer in Wasser unlöslichen Flüssigkeit (Benzylalkohol) chmilzt sie. (Lieb. Ann. **209.** 211—18. Ende Oct. [16. Juli.] Aschaffenburg.)

M. Conrad und **C. A. Bischoff**, Ueber *Monochlormalonsäureester und Tartronsäure.* Nachdem die Vff. bereits früher (**80.** 453 und **81.** 311) über die Einwirkung des Chlors uf Malonsäureester und dessen Substitutionsproducte berichtet haben, theilen sie jetzt ine leicht ausführbare Methode zur Darstellung monohalogensubstituirter Malonsäure-lerivate mit. Der Monochlorester wurde durch Einleiten von Chlor in auf 70—80° er-värmtem Malonsäureester gewonnen; er stellt eine farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit dar, deren Dämpfe das Auge zu Thränen reizen. Siedep. 221° (uncorr.), spec. Gew. 1,185 bei 20° gegen Wasser von 15°. Er ist unlöslich in Wasser, dagegen misch-bar mit Weingeist, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Kochen mit wässeriger Salzsäure zersetzt er sich nur äusserst langsam unter Entwickelung von Kohlensäure:

$$COOC_2H_5-CHCl-COOC_2H_5 + H_2O = CO_2 + HCl + 2C_2H_5OH + CH_2OH-COOH.$$

Durch starke basische Hydrate wird das Chloratom sehr leicht herausgenommen und lurch die Hydroxylgruppe ersetzt. So erhielt man durch Einwirkung von Kaliumhydrat *Tartronsäure* $(CO_2H)_2CH(OH)$. Diese krystallisirt in weissen harten, glasglänzenden Prismen, die leicht in Wasser und Alkohol, kaum in Aether löslich sind. Die im Ex-iccator oder bei 100° im Luftbad vom Krystallwasser befreite Säure wird von Aether, Alkohol und Wasser leicht aufgenommen, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 110—120° und schmilzt zwischen 185 und 187° unter gleichzeitiger Zersetzung. Die Vff. stellten las Blei-, Natrium-, Kalium- und Silbersalz dar.

Um die Tartronsäure noch weiter zu charakterisiren, wurde ihr Verhalten beim Er-itzen (180—190°) beobachtet. Beim Erkalten blieb ein hellgelb gefärbter, krystallinisch rstarrender Körper. Es war dies offenbar das *Glykolid*, denn beim Kochen mit in Wasser uspendirtem Calciumcarbonat wurde glykolsaures Calcium erhalten. Hiernach dürfte es unzweifelhaft sein, dass durch Verseifung des Monochlormalonsäureesters Tartronsäure entsteht: Die Vff. geben hiernach eine Zusammenstellung der in der Literatur sich findenden widersprechenden) Angaben über die Tartronsäure. Die Vff. haben ferner das Verhalten les Chlormalonsäureesters gegen Ammoniak und gegen Anilin studirt. Im ersteren Falle vurde *Chlormalonylamid*, $CHCl(CONH_2)_2$, erhalten, welches in farblosen, gut ausgebildeten, n heissem Wasser, kochendem Alkohol und Aceton leicht löslichen Tafeln krystallisirt, bei 170° zu einem gelben Oele schmilzt und bei 175° unter Bräunung und Gasentwick-ung sich zersetzt. Mit Anilin erhielt man das *Anilidomalonylanilid*, $CONHC_6H_5-CHNHC_6H_5-CONHC_6H_5$, welches in Prismen krystallisirt und bei 162° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmilzt. Da bei der Darstellung desselben die Substanz 10 Stunden ang am Rückflusskühler gekocht wurde, so ist hierdurch der Beweis erbracht, dass bei höherer Temperatur das Chloratom aus dem Monochlormalonsäureester eliminirt werden kann, ohne dass dabei ein Zerfall des Malonylskelettes eintritt. (Lieb. Ann. **209.** 218 bis 232. Ende Oct. [16. Juli.] Aschaffenburg.)

M. Guthzeit, Ueber *Aethyl- und Isobutylchlormalonsäureester, Aethyl- und Isobutyl-tartronsäure, Aethyl- und Isobutylhydroxyessigsäure.* Um die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffatomes durch halogene Elemente auch in monalkylisirten Malonsäureestern zu prüfen, wurde reiner Aethylmalonsäureester der Chlorirung unterworfen, indem man ihn auf 100° erwärmte und Chlor einleitete. Es entstand der Aethylchlormalonsäureester, $\frac{C_2H_5}{Cl}\!>\!C\!<\!\frac{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$, welcher ein farbloses Oel vom spec. Gew 1,110 bei 17° ist. Dieser giebt durch Verseifung mit concentrirter wässeriger Kalilösung etc. *Aethyltartronsäure*, $\frac{C_2H_5}{HO}\!>\!C\!<\!\frac{COOH}{COOH}$, als weisse, krystallinische, in Alkohol, Aether und Wasser leicht lös-liche, bei 98° schmelzende Masse, welche beim Erhitzen auf 180° unter Kohlensäureent-wickelung in α-Hydroxybuttersäure übergeht.

Um das Verhalten der zweifach alkylsubstituirten Malonsäure gegen Halogene zu prüfen, wurde die Aethylmalonsäure mit Brom erhitzt. Erst bei 150° trat Reaction ein, indem das Brom zum grössten Theile verschwunden war. Beim Oeffnen des Rohres ent-

wich Kohlensäure und aus der wässerigen Lösung schied sich eine geringe Oelschicht ab. Die davon getrennte Flüssigkeit wurde mit Soda neutralisirt, eingedampft, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Gewinnung der freien Säure mit Aether extrahirt. Der Rückstand erwies sich in Wasser löslich und lieferte beim Neutralisiren mit Bariumcarbonat eine krystallinische Bariumverbindung, die zum grössten Theile in heissem Alkohol löslich war. Eine Bariumbestimmung dieses aus Alkohol erhaltenen bromfreien Salzes lässt auf diäthoxalsaures Barium schliessen. Der Schmelzp. der durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether daraus gewonnenen Säure lag bei 74° (nach Frankland und Duppa schmilzt die Diäthoxalsäure bei 74,5°). Es scheint also die Reaction in folgender Weise verlaufen zu sein:

$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>C<\!\frac{COOH}{COOH} + Br_2 = \frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>C<\!\frac{Br}{COOH} + CO_2 + BrH$$

und

$$\frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>C<\!\frac{Br}{COOH} + H_2O = \frac{C_2H_5}{C_2H_5}\!>C<\!\frac{OH}{COOH} + BrH.$$

In gleicher Weise stellten die Vff. den Isobutylchlormalonsäureester:

$$\frac{C_4H_9}{Cl}\!>C<\!\frac{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$$

dar, welcher eine bei 245—247° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit ist, vom spec. Gewichte 1,091 bei 15°. Derselbe zersetzt sich beim Kochen mit Schwefelsäure am Rückflusskühler unter Entwickelung von Kohlensäure und Salzsäure nach dem Schema:

$$CO_2C_2H_5-CCl(C_4H_9)-CO_2C_2H_5 + 3H_2O = HC(OH)(C_4H_9)-COOH + CO_2 + HCl + 2C_2H_5OH.$$

Durch Verseifung mit Kalilauge etc. geht er in Isobutyltartronsäure:

$$\frac{C_4H_9}{HO}\!>C<\!\frac{COOH}{COOH},$$

über, welche bei 110—114° schmilzt, im trocknen Zustande eine weisse, krystallinische Masse ist, aber leicht an der Luft zerfliesst und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist; sie zersetzt sich wie alle Malonsäurederivate beim Erhitzen auf 180° unter Kohlensäureabspaltung. Das hinterbleibende braune Oel wurde zur weiteren Reinigung mit Wasser und darin suspendirtem Zinkcarbonat gekocht, wobei es sich grösstentheils auflöste. Aus dem durch Abdampfen eingeengten Filtrate schieden sich beim Erkalten leichte seidenglänzende Schuppen aus. Bei der Analyse des einmal aus Wasser umkrystallisirten Präparates wurden für die Formel des *isobutylhydroxyessigsauren Zinks* mit 2 Mol. Krystallwassergehalt befriedigend stimmende Zahlen erhalten. Hieraus gewann man die freie Hydroxyisobutylessigsäure, $\begin{matrix} C_4H_9\diagdown \\ HO-C-COOH \\ H\diagup \end{matrix}$, welche in feinen, weissen, bei 56° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Diese auf die angegebene Weise gewonnene Säure scheint nicht identisch zu sein mit der von Strecker aus Leucin und salpetriger Säure erhaltenen Leucinsäure. (Lieb. Ann. **209**. 232—41. Ende October. [16. Juli.] Aschaffenburg.)

M. Conrad, Ueber *Benzylchlormalonsäureester, Benzyltartronsäure und Phenylmilchsäure.* Beim Zusammenbringen des Monochlormalonsäureesters mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung konnte entweder das Chlor herausgenommen werden und eine durch folgende Gleichung ausgedrückte Umsetzung stattfinden:

$$\text{I. } CO_2C_2H_5-CClH-CO_2C_2H_5 + NaOC_2H_5 = CO_2C_2H_5-C(OC_2H_5)H-CO_2C_2H_5 + NaCl,$$

oder es war die Möglichkeit vorhanden, dass die Haftenergie des halogenen Elementes grösser ist, als die des Kernwasserstoffatomes, und letzteres daher ebenso wie bei den monoalkylsubstituirten Malonsäureestern durch Natrium substituirt wird:

$$\text{II. } CO_2C_2H_5-CClH-CO_2C_2H_5 + NaOC_2H_5 = CO_2C_2H_5-CClNa-CO_2C_2H_5 + HOC_2H_5.$$

Da aber eine solche Metallverbindung sehr leicht zur Entstehung anderer complicirterer Verbindungen führen musste und in der That auch zur Bildung eines bereits in *einer vorläufigen* Mittheilung erwähnten eigenthümlichen, nur Kohlenstoff im Kerne hal-

tenden Esters Veranlassung gab, so wurde vorerst, um die Existenz eines Natriumchlormalonsäureesters nachzuweisen und dieselbe zugleich für neue Synthesen auszunutzen, in der nachfolgenden Weise verfahren.

Zu einer gut abgekühlten Lösung von 4,6 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol wurden 38,8 g des bei 222° siedenden Chlormalonsäureesters gebracht und nach einigem Umschütteln, wobei eine Temperaturerhöhung um einige Grade zu beobachten war, zur klaren Lösung 26 g Benzylchlorür hinzugefügt. Nach kurzer Zeit trat Abscheidung von Chlornatrium ein, die Flüssigkeit erwärmte sich ziemlich stark und reagirte nach halbstündigem Kochen auf dem Wasserbade neutral. Durch Wasserzusatz wurden aus der Reactionsmasse 40 g eines farblosen chlorhaltigen Oeles abgeschieden, von dem 32 g zwischen 295 und 310° übergingen. Die Hauptmasse destillirte bei 305. Die Analyse der bei dieser Temperatur siedenden Flüssigkeit ergab die Formel $C_{14}H_{17}ClO_4$.

Der *Benzylchlormalonsäureester*, $(C_2H_5OCO)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{C_7H_7}$, stellt eine farblose, ähnlich wie Benzylmalonsäureester riechende Flüssigkeit dar, die in Wasser unlöslich, mit Weingeist und Aether leicht mischbar ist. Das spec. Gewicht desselben ist 1,150 bei 19° gegen Wasser von 15°. Er siedet bei 305°, jedoch unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung von Salzsäure und Kohlensäure. Es empfiehlt sich daher, denselben behufs Reindarstellung im Vacuum zu destilliren. Seine Dämpfe reizen die Augen zu Thränen.

Die Umsetzung des Chlormalonsäureesters mit Natriumäthylat scheint hiernach im Sinne der Gleichung II. vor sich gegangen zu sein, worauf dann die Einwirkung des Benzoylchlorürs der Gleichung entspricht:

$$CO_2C_2H_5{-}CNaCl{-}COC_2H_5 + ClC_7H_7 = CO_2C_2H_5{-}CCl(C_7H_7){-}CO_2C_2H_5 + NaCl.$$

Durch Verseifung des Benzylchlormalonsäureäthers mit Kalilauge etc. wurde *Zimmtsäure* und *Benzylhydroxymalonsäure (Benzyltartronsäure)*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{C_7H_7}$, erhalten. Diese krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht lösen und bei 143° unter Zersetzung und Entwickelung von Kohlensäure schmelzen.

Durch den Nachweis der Zimmtsäure einerseits, der Benzyltartronsäure andererseits, ist es klar, dass der Benzylchlormalonsäureester durch Kalilauge nach zwei verschiedenen Richtungen hin Zersetzung erleidet:

$$\text{I.}\quad \genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{C_6H_5CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOC_2H_5} + 4KOH = C_6H_5CH{=}C<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{COOK} + KCl + K_2CO_3 + 2C_2H_5OH + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad \genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{C_6H_5CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOC_2H_5} + 3KOH = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO}{C_6H_5CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOK}{COOK} + KCl + 2C_2H_5OH.$$

Die Benzyltartronsäure zersetzt sich wie alle Malonsäuren beim Erhitzen auf 160 bis 180° unter Entwickelung von Kohlensäure und Hinterlassung eines Syrups, welcher, mit Bariumcarbonat behandelt, phenylmilchsaures Barium gab. Aus diesem wurde durch Salzsäure und Extraction mit Aether die freie Phenylmilchsäure, $C_6H_5CH_2.CH(OH)$, erhalten. Ihre Entstehung geschieht nach der Gleichung:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CH_2}{HO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH} = CO_2 + \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CH_2}{HO}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{COOH}.$$

Nach dem Mitgetheilten dürfte die hier beschriebene Reaction als die einfachste und ergiebigste Darstellungsweise der Benzyltartronsäure, sowie der β-Phenyl-α-Hydroxypropionsäure sein. (Lieb. Ann. **209**. 241—48. Ende Oct. [16. Juli.] Aschaffenburg.)

F. B. Treadwell, Ueber *Dipropylketin.* Vf. theilt zunächst als Ergänzung einer früheren Mittheilung (S. 456) mit, dass das Diäthylketin sich mit Silbernitrat zu einer schönen krystallinischen Verbindung, $C_{10}H_{16}N_2,AgNO_3$, verbindet. Ferner beschreibt er die gelungene Darstellung des Dipropylketins, $C_{12}H_{20}N_2HCl$, welches nicht wie seine beiden niederen Homologen zweisäurig, sondern einsäurig ist. Es giebt ebenfalls mit Silbernitrat eine Verbindung $C_{12}H_{20}N_2,AgNO_3 + H_2O$, sowie eine charakteristische Bromverbindung. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2158—61. 24. Oct. [25. Sept.] Zürich.)

Th. Pfeiffer und **B. Tollens,** Ueber *Verbindungen von Kohlehydraten mit Alkalien.* Um zu einem Urtheil über die Grösse des Moleküls der Kohlehydrate zu kommen, haben die Vff. Verbindungen derselben mit den Metallen hergestellt, wozu sich am besten die einwerthigen Metalle eignen. Die hieraus abgeleiteten Formeln können indess nur als

Annäherung betrachtet werden. Der Stärke kommt unter dieser Reserve die Formel $C_{24}H_{40}O_{20}$ oder $C_{24}H_{42}O_{21}$ zu, welche vier alte Stärkegruppen $C_6H_{12}O_5$ umfasst. Die Formel des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, wird durch die auch von den Vff. gefundene Zusammensetzung seiner Natriumverbindung bestätigt. Das Inulin besitzt wahrscheinlich eine Formel mit 12 Atomen Kohlenstoff, d. h. $C_{12}H_{20}O_{10}$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$, und eine Parallelstellung desselben mit der Stärke ist daher unhaltbar. Dextrin hat weniger stimmende Resultate gegeben, doch folgt aus den Zahlen, dass die Molekulargrösse des Dextrins viel geringer ist als diejenige der Stärke und sich mehr derjenigen der Zuckerarten und des Inulins nähert. Amylodextrinnatrium aus rohem Amylodextrin hat Zahlen ergeben, welche sich denen der entsprechenden Stärkeverbindung nähern. Durch Ausfrieren, Ausfällen und andere Manipulationen gewonnene Amylodextrine haben dagegen Zahlen gegeben, welche mehr oder weniger mit denen des Dextrins, Inulins, des Rohrzuckers übereinstimmen. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **18.** 833—850. Nov.)

E. Morelle, Ueber ein *neues Kohlehydrat.* Garreau hat im Jahre 1850 aus Bergenia siberica eine krystallinische Substanz dargestellt, welche er Bergenin nannte. In zwei Arbeiten, die er hierüber veröffentlichte, hat er die hauptsächlichsten Eigenschaften dieses Körpers beschrieben allein eine eingehendere Untersuchung desselben nicht vorgenommen. Vf. hat sich von neuem mit diesem Gegenstand beschäftigt und gefunden, dass der Körper grosse Aehnlichkeit mit dem Mannit, dem Pinit und dem Quercit besitzt, und dass es deshalb besser ist, ihn *Bergenit* zu nennen. Die Pflanze wurde mit Wasser von 80° erschöpft, der wässerige Auszug mit neutralem Bleiacetat versetzt, das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat auf ein geringes Volum durch Abdampfen reducirt, worauf sich beim Erkalten Krystalle des Bergenits ausschieden. Dieser bildet im reinen Zustande kleine farblose, sehr bitter schmeckende orthorhombische Krystalle, deren Hauptform ein gerades Prisma von 91° 15′ ist, modificirt durch Flächen von 126° 22′ Neigung zu denen des Prismas. Der Bergenit lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab. Sein molekulares Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -51° 36'$. Er ist wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht löslicher in beiden Flüssigkeiten beim Sieden; sein spec. Gew. ist 1,5445. Er schmilzt bei 130° und verliert bei stärkerer Erhitzung Wasser, indem er wieder fest wird, bis er sich bei 230° zersetzt. Die Analyse ergab die Formel $C_8H_6O_6$; doch zeigte die Analyse der bei 180° getrockneten Substanz, dass die Quantität derselben, welche 1 Mol. Wasser bei dieser Temperatur verliert, doppelt so gross ist als jener Formel entspricht. Eine Spaltung des Bergenits durch Mineralsäuren, sowie Verbindungen desselben mit diesen Säuren konnte nicht bewirkt werden; doch wurden mehrere Verbindungen mit organischen Säuren dargestellt. Wird der Bergenit mit Essigsäuremonohydrat in geschlossenen Röhren 48 Stunden lang auf 100° erhitzt, so löst er sich und hinterlässt nach dem Abdampfen der überschüssigen Säure einen weissen, amorphen, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslichen Rückstand von der Formel: $C_{20}H_{12}O_{12} = C_{16}H_8O_8(C_4H_4O_4)$. Wird diese Verbindung 24 Stunden lang mit verdünnter, titrirter Schwefelsäure erhitzt, so spaltet sie sich in Bergenit und Essigsäure. Hiernach kommt dem Kohlehydrat die Formel: $C_{16}H_{12}O_{12}$ oder besser $C_{16}H_{10}O_{10}, H_2O_2$ zu. Es wurde ferner eine Verbindung mit Valeriansäure $C_{16}H_8O_8(C_{10}H_{10}O_4)$ erhalten.

Durch Acetylchlorid wird der Bergenit bei 100° rasch gelöst unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas. Nach Vollendung der Lösung und Behandlung des Productes mit Wasser erhält man einen weissen Niederschlag, welcher sich in warmem Alkohol löst und daraus beim Abkühlen in rhombischen, perlmutterglänzenden Blättchen von der Formel $C_{16}H_4O_4(C_4H_4O_4)_3$ abscheidet. In gleicher Weise erhielt man die entsprechende Benzoësäureverbindung durch Behandlung des Bergenits mit Benzoylchlorid. Endlich konnten auch noch die beiden Moleküle Wasser in der Essigsäureverbindung durch zwei Moleküle Essigsäure ersetzt werden, indem man jene mit 8—10 Theilen Essigsäureanhydrid erhitzte, das Product mit Wasser behandelte und den Rückstand nach dem Auswaschen und Trocknen in siedendem, absolutem Alkohol löste. Das sich beim Erkalten in seinen Nadeln abscheidende Product hat die Zusammensetzung $C_{16}(C_4H_4O_4)_5$. Da hiernach der Bergenit offenbar mit Säuren ätherartige Verbindungen giebt, so kommt ihm eine Alkoholfunction zu. Er ist ein fünfatomiger Alkohol, welcher sich dem Pinit und dem Quercit zur Seite stellt. (Cr. **93.** 646—49. [24.] Oct.)

H. Hübner, Ueber *Anhydroverbindungen.* Fortsetzung (s. S. 685). *Diphenyl, Diphenylabkömmlinge* und eine *Anhydrobase des Diphenyls,* von **Osten** und **Lüddens.** — Diphenyldarstellung; p-Mononitrodiphenyl; Isomononitrodiphenyl; p-Monamidodiphenyl; Salze und Derivate desselben. — Anhydrobenzdiamidodiphenyl; p-Hydroxydiphenyl; Isoamidodiphenylverbindungen. — *Acetanhydroverbindungen,* von **C. Rudolph** und **H. Retschy.** Anhydracetdiamidobenzol, dessen Derivate; p-Bromorthoamidoanilin; o-Diamidobenzol. — *Trichloressigsäure* und ein *o-Diamid,* von **Friederici.** Trichloracetylmetanitroparatoluidid. — *Valeriansäure* und ein *o-Diamid,* von **Friederici.** Valerylmetanitropara-

oluidid. — *Anhydrobasen, gebildet mit zweibasischen Säuren:* Nitrirung des Oxanilids und des Oxtoluidids, von **Rudolph.** *Nitrirung und Amidirung der Succinanilide, Succintoluidide und Succinnaphtylamide,* von **Taylor, Neurdenburg, Titjens** und **Hanemann.** (Lieb. Ann. **209.** 339—84. Ende Oct.)

Ad. Claus, *Zur Geschichte der Sulfonsäuren des γ-Cymols.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 2139—44. 24. [10.] Oct. Freiburg i. B.)

Carl Buchka, Ueber das *Galleïn* und *Cöruleïn.* Ausführlicher Bericht über die vorläufige Mittheilung, welche auf S. 551 citirt ist. Vf. beschreibt darin das Galleïn und dessen Darstellung, ferner das Tetraacetylgalleïn, Tetrabenzoylgalleïn, Dibromgalleïn, Tetraacetyldibromgalleïn, Hydrogalleïn, Gallin, Tetraacetylgallin, Gallol, Pentaacetylgallol, Anhydropyrogallolketon, Tetraacetylanhydropyrogallolketon. Ferner das Cöruleïn und dessen Darstellung; Triacetylcöruleïn, Cörulin, Tetraacetylcörulin und die Ueberführung des Cöruleïns in Phenylanthracen. (Lieb. Ann. **209.** 249—77. Ende October. [Juli.] München.)

W. Halberstadt, *Dibrombenzoësäure aus o-p-Dinitrobenzoësäure.* Durch Einwirkung von Brom auf o-p-Dinitrobenzoësäure in geschlossenen Röhren spalten sich die Nitrogruppen vollständig, die Carboxylgruppen aber nur zum Theil; es entsteht keine Nitrobrombenzoësäure, sondern es bildet sich Dibrombenzoësäure und Brombenzol. Jene zeigt den Schmelzpunkt 223°, krystallisirt in feinen, nadelförmigen, farblosen Krystallen ohne Krystallwasser. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2215. 24. [14.] Oct. Aachen.)

W. Michler und **S. Pattinson,** *Zur Kenntniss der Diphenyl- und Ditolylverbindungen.* Beschreibung des *Tetramethylbenzidins,* $C_6H_4N(CH_3)_2—C_6H_4N(CH_3)_2$, welches durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Dimethylanilin, sowie durch Oxydation desselben mittels Bleisuperoxyds und endlich auch durch directe Methylirung des Benzidins erhalten wird. Es wurden folgende Derivate dargestellt: das Chlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat, das Ammoniumjodür, das Ammoniumchlorür, das Dinitro- und das Diamidoderivat, sowie das Chlorhydrat und Jodhydrat des letzteren.

In entsprechender Weise wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Diäthylanilin das *Tetraäthylbenzidin,* und aus Dimethylparatoluidin unter gleichen Bedingungen das *Tetramethyldiamidoditolyl* erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2161—67. 24. Oct. [27. Sept.] Zürich.)

W. Michler und **A. Sampaio,** *Zur Kenntniss der Diamidoditolylverbindungen.* Dimethyltoluidinsulfosäure wurde erhalten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf o-Dimethyltoluidin; daneben bildete sich eine Base, das *Tetramethyldiamidoditolyl.* Eine Base von gleicher Zusammensetzung wurde auch durch Oxydation des o-Dimethyltoluidins mit Braunstein, sowie durch directe Methylirung des o-Diamidoditolyls erhalten.

Durch Behandlung von o-Dimetyltoluidin mit Brom in Eisessiglösung gewannen die Vff. das *Bromorthodimethyltoluidin,* welches sich gegen concentrirte Schwefelsäure ähnlich wie das o-Dimethyltoluidin selbst verhält und bei der Oxydation mit Braunstein Tetramethyldiamidoditolyl giebt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2167—74. 24. Octob. [27. September.] Zürich.)

W. Michler und **H. Walder,** Ueber eine *neue Bildungsweise des Carbotriphenylamins* durch Einwirkung von Trichlormethylsulfochlorid auf Anilin. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2174—75. 24. Octob. [27. Sept.] Zürich.]

W. Michler und **H. Walder,** Vermischte Notizen zur Kenntniss des *Dimethylanilins.* Dasselbe giebt nach Behandlung mit Phosphorpentachlorid, darauf folgender Uebersättigung mit Ammoniak und Destilliren mit Wasserdämpfen im Rückstande *Tetramethyldiamidodiphenylmethan.* Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Dimethylanilinsulfosäure entsteht Nitrodimethylanilin und Nitrodimethylanilinsulfosäure. Bromdimethylanilin geht beim Erhitzen mit Salzsäure in eine bromfreie Sulfosäure über, wahrscheinlich Dimethylanilinsulfosäure. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2175—77. 24. Octob. [27. Sept.] Zürich.)

W. Michler und **A. Zimmermann,** Ueber *substituirte Harnstoffe.* Es wurden erhalten aus Chlorkohlenoxyd und m-Phenylendiamin: Phenylenharnstoff; aus Chlorkohlenoxyd und Benzidin: Diphenylenharnstoff und aus Chlorkohlenoxyd und p-Amidodimethylanilin ein analoges Substitutionsproduct. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2177—79. 24. Oct. [27. Sept.] Zürich.)

W. Michler und **A. Sarauw,** Ueber *Methylphenylamidobenzoësäure.* Diese wurde durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Methyldiphenylamin erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2180—81. 24. Oct. [27. Sept.] Zürich.)

W. Michler und **E. Keller,** Ueber *mehrfach substituirte Harnstoffe.* Solche wurden durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Triphenylguanidin, auf Aethylendiphenyldiamin und auf Aethylendiparatolyldiamin erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2181—84. 24. Oct. [27. Sept.] Zürich.)

E. Wild, *Zur Kenntniss des Diamidosulfobenzids.* Dasselbe wurde durch Nitriren von

Sulfobenzid und Reduction der Nitroverbindung erhalten. Es giebt bei der Methylirung mit Salzsäure und Methylalkohol ein vollständig methylirtes Diamidosulfobenzid; dabei bildet sich noch ein Ammoniumchlorür aus Tetramethyldiamidosulfobenzid mit Chlormethyl, das sich beim Erhitzen in Chlormethyl und Tetramethyldiamidosulfobenzid spaltet. Beim Behandeln mit Chlorkohlenoxyd entsteht eine harnstoffartige Verbindung. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2184—85. 24. Oct. [27. Sept.] Zürich.)

F. R. Kaufmann, Zur Kenntniss der *vierfach substituirten Harnstoffe*. Durch Einwirkung von Diphenylharnstoffchlorid, $CO.Cl.N(C_6H_5)_2$, auf Aethylanilin erhielt Michler einen *Triphenyläthylharnstoff* von der Formel $(C_6H_5)_2N—CO—N(C_6H_5)_2$. Ganz derselbe Körper wurde vom Vf. durch Einwirkung von Phenyläthylharnstoffchlorid auf Diphenylamin erhalten. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2185. 24. Oct. [27. Sept.] Zürich.)

Arthur Studer, Ueber *Butylirung des Anilins*. II. Mitth. (Vgl. S. 632.) Vf. macht zuerst weitere Angaben über die vortheilhafteste Darstellung des primären *Amidobutylbenzols* und beschreibt dann das HJ- und HBr-Salz desselben. Eine weitere Untersuchung des vom Vf. ebenfalls dargestellten Dibutylamidobenzols hat gezeigt, dass ihm wirklich die Formel $C_6H_4.C_4H_9.N(C_4H_9)H$ zukommt. *Methylbutylphenol (Butylanisol)*, $C_6H_4.C_4H_9.OCH_3$, wurde durch Erhitzen von Butylphenolkalium mit Jodmethyl, Benzoylbutylphenol, $C_6H_4.C_4H_9.O(COC_6H_5)$, durch Erwärmen von Butylphenol mit Benzoylchlorid und Acetylbutylphenol, $C_6H_4.C_4H_9.O(C_2H_3O)$, durch Destilliren gleicher Moleküle von Chloracetyl und Butylphenol erhalten. Butylphenol wird durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid in Isobutylenbromür übergeführt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2186—88. 24. [2.] October. Zürich.)

A. Weber, *Beiträge zur Kenntniss des Dioxynaphtalins*. Diese Verbindung wurde in verschiedener Weise dargestellt, wobei immer dasselbe Product entstand. Ihr Hydroxylwasserstoff lässt sich leicht durch Alkohol- und Säureradikale ersetzen. Vf. hat den Methyläther, $C_{10}H_6(OCH_3)_2$, das Diacetyldioxynaphtalin, $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$, das Dibenzoyldioxynaphtalin, $C_{10}H_6(OC_7H_5O)_2$, dargestellt. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2206—10. 24. [1.] Oct. Zürich.)

E. Grimaux, Ueber eine *neue Reihe von Basen, welche von dem Morphin deriviren*. Wenn man Codeïn oder das Natriumderivat des Morphins mit Methyljodid behandelt, so erhält man, wie Vf. neuerdings (S. 497) gezeigt hat, das Jodomethylat des Codeïns, $C_{18}H_{19}NO_3CH_3J$, welches die Eigenschaften eines quaternären Ammoniumjodids besitzt. Bei Behandlung mit Silberoxyd giebt es nicht das entsprechende Ammoniumhydrat, indem dieses sich während der Concentration im Wasserbade in eine feste, krystallisirbare, tertiäre Base umwandelt. Diese Base ist ein wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie wird aus der Lösung durch schwachen Alkohol in Form glänzender, bei 118,5° schmelzender Nadeln abgeschieden. Das Chlorhydrat ist krystallinisch. Die Base wird aus ihren Salzen durch Kali und Ammoniak gefällt, wodurch sie sich von dem Codeïn und dem Codäthylin unterscheidet, welche durch Ammoniak nicht gefällt werden. Sie giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine charakteristische Reaction, indem sie sich zuerst braun färbt und sich dann auf Zusatz von einigen Tropfen Wasser mit sehr intensiver, blauvioletter Farbe löst; durch mehr Wasser geht die Farbe in hellroth über und verschwindet zuletzt. Diese Reaction ist ganz mit der des Kryptopins zu vergleichen.

Die neue Base scheint sich durch Austritt eines Moleküls Wasser aus dem quaternären Ammoniumhydrate zu bilden und Methocodeïn, $C_{18}H_{20}NO_2(OCH_3)$, zu sein, welche isomer mit dem Codäthylin, $C_{17}H_{18}NO_2(OCH_5)$, ist. Von mehreren Analysen der bei 100° getrockneten Base stimmten einige mit der obigen Formel, andere mit der eines Monohydrates überein. Claus hat gezeigt, dass die quaternären Ammoniumjodide, welche von dem Cinchonin und Cinchonidin abstammen, durch Einwirkung von Kali in tertiäre Basen übergehen, indem sie die Elemente des Jodwasserstoffes verlieren, so dass die Alkoholgruppe, die in dem quaternären Ammoniumjodid an Stickstoff gebunden ist, in das Kohlenwasserstoffradikal eintritt. Der Vf. glaubt, dass die Bildung des Methocodeïns in ähnlicher Weise von statten geht; in der That, wenn man das Jodmethylat des Codeïns mit einer wässerigen Kalilösung erhitzt, so erhält man gleichfalls Methocodeïn, aber die Ausbeute mit Silberoxyd ist grösser, indem hier die Reaction schon unter 100° eintritt.

Um eine Verallgemeinerung dieser Reaction zu versuchen, stellte Vf. das Jodmethylat des Codäthylins dar. Diese Verbindung, welche bis jetzt noch nicht beschrieben ist, existirt wie das Jodmethylat des Codeïns sowohl im wasserhaltigen, als auch im wasserfreien Zustande. Ihre wässerige Lösung gesteht durch rasche Abkühlung zu einer dicken, kleisterähnlichen Masse, die aus kleinen wasserhaltigen Krystallnadeln besteht; bei langsamer Abkühlung sind die Krystalle hart, voluminös und wasserfrei. Wird Jodmethylat mit Silberoxyd und Kali behandelt, so verwandelt es sich in eine krystallisirbare, bei 132° schmelzbare tertiäre Base, welche dem Methocodeïn ähnlich, aber weniger leicht lös-

lich in Aether ist; sie giebt mit Schwefelsäure dieselbe violette Färbung. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt, doch ist es wahrscheinlich, dass die Base das *Methocodäthylin*, $C_{18}H_{21}NO_2(OC_2H_5)$, ist.

Hiernach scheint es, dass man mit dieser Reaction im Allgemeinen Homologe des Codeïns darstellen kann, welche die neuen Alkoholgruppen nicht in dem Phenolhydroxyl des Morphins, sondern in dem Kohlenwasserstoffradikal selbst enthalten. In dieser Weise sind das Methocodeïn, $C_{18}H_{20}NO_2(OCH_3)$, und das Codäthylin, $C_{17}N_{18}NO_2(OC_2H_5)$, isomer. Das Methocodeïn hat weniger energische physiologische Wirkungen, als das Codäthylin. Nach Versuchen nach ROCHEFONTAINE wirkt es als Vomitiv und Narcotikum. (C. r. **93**. 591—93. [17.*] Oct.)

Ueber das Vorkommen von Peptonen in den Pflanzen,

von

E. SCHULZE und J. BARBIERI.

(Schluss.)

Es ergaben sich folgende Resultate:*

	100 ccm albuminfreien Saftes gaben
König der Frühen	0,0049 g N
Späte Rose	0,0064 „ „.

Gesetzt, dass dieser Stickstoff seiner ganzen Menge nach Peptonen angehörte (was nicht ganz sicher gestellt ist), so würde der Peptongehalt der untersuchten Saftproben sich auf 0,03—0,04 p. c. berechnen, Zahlen, welche die nach der colorimetrischen Methode für andere Saftproben von uns gefundenen Werthe nicht beträchtlich übersteigen.

Es ist schliesslich noch zu erwähnen, dass die Peptone nicht die einzigen durch Phosphorwolframsäure fällbaren Bestandtheile des Kartoffelsaftes sind. Wenn man solchen Saft einer fractionirten Ausfällung mit dem genannten Reagens unterwirft, so bemerkt man, dass letzteres anfangs einen flockigen, ziemlich voluminösen Niederschlag hervorbringt, welcher peptonhaltig ist. Bei weiterem Zusatze von Phosphorwolframsäure entstehen feinpulverige Niederschläge, welche nicht augenblicklich, sondern erst nach einer gewissen, allerdings sehr kurzen Zeit sich bilden. Diese letzteren Niederschläge gaben uns bei der Zerlegung mit Barytwasser etc. nicht die geringste Peptonreaction; die mit Barytwasser erhaltenen Zersetzungsflüssigkeiten erwiesen sich aber auch nach dem Eindunsten (also nach dem Austreiben des etwa vorhandenen Ammoniaks) als stickstoffhaltig. Welche Verbindungen hier

---

* Analytische Belege:

1. König der Frühen: 300 ccm Saft mit 10 ccm Bleizucker versetzt: vom Filtrat 275 ccm mit H_2S behandelt, dann auf 250 ccm gebracht. Je 100 ccm davon mit Gerbsäure gefällt. Bei der Verbrennung mit Natronkalk wurden erhalten:

a. 0,004 858 g N (= 1,5 ccm $Ba(OH)_2$; 1 ccm $Ba(OH)_2$ = 0,003 238 8 g N)
b. 0,004 858 „ „ (= 1,5 „ „ „ „ „ „)

2. Späte Rose: 275 ccm Saft mit Bleizucker auf 300 gebracht; 100 ccm des Filtrates nach der Behandlung mit H_2S mit Gerbsäure gefällt. Bei der Verbrennung des Niederschlages mit Natronkalk wurde erhalten:

0,005 830 g N (= 1,8 ccm Barytwasser).

vorhanden sind, entzieht sich bis jetzt unserer Kenntniss; wir hoffen, darüber später Untersuchungen ausführen zu können.

III. Rüben.

Wir untersuchten zwei Sorten von Futterrunkelrüben, von denen je 2 Exemplare verarbeitet wurden. Der Saft derselben wurde in analoger Weise behandelt, wie der Kartoffelsaft. Nur in einem Falle erhielten wir Peptonreaction, die aber nur sehr schwach war; in den anderen Fällen war das Ergebniss ein ganz negatives. Zu bemerken ist, dass der betreffende Rübensaft auch nur sehr geringe Mengen von coagulirbarem Eiweiss enthielt.

IV. Grünfutterstoffe.

Zur Untersuchung gelangten zwei Wiesenheusorten, ein Wildheu aus den Schweizer Alpen, je eine Sorte von Grummet, Rothkleeheu und Luzerneheu, ferner junge Lupinenpflanzen (gezogen im Garten unseres Institutes), sowie junges Gras (von einer mit reinem Gras bestandenen Parcelle, geschnitten im Mai 1880) *. Alle diese Substanzen wurden in lufttrocknem Zustande verarbeitet, nachdem sie zuvor auf einer Futtermühle möglichst fein zerkleinert worden waren. Je 30 g des lufttrocknen Materiales wurden 3 Mal mit kaltem Wasser extrahirt, die mittels eines Filtrirpfropfens und der Wasserluftpumpe vom Rückstande abgesogenen Extracte zur Entfernung coagulirbarer Eiweissstoffe unter Essigsäurezusatz kurze Zeit im Wasserbade erhitzt, sodann mit Bleizucker unter Vermeidung eines Ueberschusses versetzt, die Filtrate vom Bleiniederschlage stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolframsäure gefällt. Die so erhaltenen Niederschläge, welche der Menge nach in den meisten Fällen nicht bedeutend waren, wurden mit Barytwasser zersetzt. Die Zersetzungsflüssigkeiten waren in allen Fällen ziemlich stark gelb gefärbt; sie liessen sich aber durch Bleizucker in der früher beschriebenen Weise entfärben und wurden dann auf Peptone geprüft.

In 6 Fällen gab die Prüfung ein ganz negatives Resultat, nämlich bei beiden Wiesenheusorten, beim Grummet, Wildheu, Rothklee und bei den Lupinenpflanzen; eine ausserordentlich schwache, kaum wahrnehmbare Reaction wurde beim Luzerneheu erhalten. Anders dagegen war es beim jungen Grase. Die bei Zerlegung des Phosphorwolframsäureniederschlages erhaltene Flüssigkeit gab, auf 20 ccm gebracht, sehr lebhafte Biuretreaction (ungefähr so stark wie eine auf 1:500 verdünnte Peptonlösung).

---

* Ueber diese Materialien sind noch folgende Angaben zu machen: Die beiden Wiesenheusorten und das Grummet stammten aus der Gegend von Winterthur und waren nach Angabe des Einsenders von vorzüglicher Qualität. Das sehr feinstengliche Wildheu enthielt in der Trockensubstanz 2,16 p. c. Stickstoff. Luzerne- und Rothkleeheu stammten aus der Umgebung Zürichs. Das Luzerneheu enthielt in der Trockensubstanz 2,55 p. c. Stickstoff. Das Rothkleeheu war ziemlich grobstenglich; wir entfernten die Stengel und benutzten nur die feineren Theile für die Untersuchung. Das junge Gras enthielt in der Trockensubstanz 2,22 p. c. Stickstoff; für die Vertheilung des Stickstoffes auf die verschiedenen Stoffgruppen ergaben sich nach den in einem mit kaltem Wasser dargestellten Extracte ausgeführten Bestimmungen folgende Resultate, welche wir schon in den Landw. Versuchsstat. **26.** 241 mitgetheilt haben:

Eiweissstickstoff	1,55	p. c.
Stickstoff im Phosphorwolframsäureniederschlag . .	0,21	„
Stickstoff im Filtrat vom Phosphorwolframsäureniederschlag	0,46	„

Es erschien uns von Interesse, noch einige Versuche darüber anzustellen, ob im jungen Grase Peptone präformirt vorhanden waren oder erst während der Darstellung der Extracte unter dem Einflusse von Fermenten sich gebildet hatten. Wenn letzteres der Fall war, so musste man erwarten, dass die Extracte noch stärkere Peptonreaction geben würden, wenn man das Untersuchungsmaterial längere Zeit mit lauwarmem Wasser behandelte, die Extraction also unter Verhältnissen vornahm, welche für die Fermentwirkung noch günstiger waren — dass dagegen der Peptongehalt der Extracte sich verringerte, wenn das Untersuchungsmaterial mit kochendem Wasser übergossen, die Wirksamkeit der Fermente dadurch vernichtet wurde.

Die Ergebnisse unserer Versuche entsprachen dieser Erwartung in der That vollkommen. Als 30 g des lufttrocknen Grases in einem zuvor erwärmten Kolben mit kochendem Wasser übergossen, der Extract nach dem Erkalten (nach 1—2-stündigem Stehen) vom Rückstande abgesogen, letzterer noch einmal mit kaltem Wasser extrahirt, die vereinigten Extracte in der früher beschriebenen Weise verarbeitet wurden, gab die bei der Zersetzung des seiner Menge nach nicht bedeutenden Phosphorwolframsäureniederschlages erhaltene Flüssigkeit die Biuretreaction nur noch äusserst schwach, und in einem zweiten Versuche, in welchem 20 g des lufttrocknen Grases für die Extraction verwendet wurden, blieb die Reaction sogar vollständig aus.

Ausserordentlich starke Reaction dagegen erhielten wir, als 30 g des lufttrocknen Grases 24 Stunden lang bei einer Temperatur von ca. 45° digerirt und der gewonnene Extract in der gleichen Weise wie früher verarbeitet wurde. Die Färbung, welche die bei Zersetzung des voluminösen Phosphorwolframsäureniederschlages erhaltene, auf 25 ccm gebrachte Flüssigkeit beim Versetzen mit Kupferlösung gab, war so stark, dass sie mit unserer Farbenscala nicht direct verglichen werden konnte. Jene Flüssigkeit wurde daher auf das Zehnfache verdünnt; sie gab nun die Biuretreaction immer noch so stark, wie eine auf 1 : 1000 verdünnte Peptonlösung. Die im Extracte vorhandene Peptonmenge würde sich danach auf 0,8—0,9 p. c. des lufttrocknen Grases berechnen.

Dass es nicht etwa der Ausfällung entgangene Eiweissstoffe waren, welche die Biuretreaction hervorbrachten, ergiebt sich daraus, dass die zur Prüfung auf Peptone verwendeten Flüssigkeiten beim Versetzen mit Essigsäure und Ferrocyankalium klar blieben.

Diese Ergebnisse sprechen in sehr entschiedener Weise dafür, dass in jungem Grase Fermente vorhanden waren, welche während der Extraction auf die Eiweissstoffe einwirkten und dieselben theilweise in Peptone verwandelten.

In einem anderen Versuche wurden 30 g des lufttrocknen Grases in einem Kolben mit kaltem Wasser übergossen, derselbe in ein Wasserbad eingesenkt, letzteres bis zum Kochen erhitzt und 6 Stunden im Sieden erhalten. Der so gewonnene Extract wurde in der früher beschriebenen Weise untersucht. Auch in diesem Falle erhielten wir starke Peptonreaction (die auf 25 ccm gebrachte Zersetzungsflüssigkeit des Phosphorwolframsäureniederschlages färbte sich mit Kupferlösung ungefähr so stark wie eine auf 1 : 500 verdünnte Peptonlösung). Also auch bei diesem Extractionsverfahren (welches mit dem von Kern bei seinen früher erwähnten Versuchen angewendeten übereinstimmt) hatte Peptonbildung stattgefunden, indem vermuthlich in der bis zur Erreichung des Siedepunktes verflossenen Zeit die vorhandenen Fermente von Wirkung gewesen waren, vielleicht aber auch durch das siedende Wasser Peptonisation von Eiweissstoffen stattgefunden hatte.

Endlich haben wir auch noch einen Extract nach dem kürzlich von Kellner vorgeschlagenen Verfahren (Landw. Versuchsstat. **24.** 439) mit verdünntem Wein-

geiste dargestellt. 30 g des lufttrocknen Grases wurden mit ca. 500 ccm 40 procentigen Alkohols 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, der Extract abgesogen und in der gleichen Weise wie die früheren verarbeitet. Auch in diesem Falle erhielten wir Peptonreaction, doch war dieselbe nicht sehr stark. Die bei Zersetzung des Phosphorwolframsäureniederschlages erhaltene Flüssigkeit färbte sich, auf 20 ccm gebracht, mit Kupferlösung ungefähr so stark, wie eine auf 1:2500 verdünnte Peptonlösung.

Die beim jungen Grase erhaltenen Resultate veranlassten uns, zu prüfen, ob auch bei den anderen Grünfutterstoffen bei Einhaltung eines anderen Extractionsverfahrens Peptonbildung zu bewirken war. Es wurden daher vom Rothklee und vom Luzerneheu je 30 g 24 Stunden lang bei ca. 45° mit Wasser digerirt. Die so gewonnenen Extracte gaben aber keine deutliche Peptonreaction. Es schienen also eiweisslösende Fermente in diesen Materialien nicht vorhanden zu sein.

Sodann wurden noch die eine Wiesenheusorte, das Grummet und das Luzerneheu 6 Stunden lang mit Wasser im Wasserbade erhitzt; aber auch die so dargestellten Extracte zeigten kein anderes Verhlten, als die mit kaltem Wasser gewonnenen. Es konnten also die in diesen Materialien enthaltenen Eiweisssubstanzen durch das längere Erhitzen mit Wasser nicht peptonisirt werden.

Aus den in vorstehender Abhandlung niedergelegten Beobachtungen ergiebt sich, dass Peptone in Pflanzensäften und Pflanzenextracten häufig nachzuweisen sind; aber die Quantität, in welcher diese Stoffe sich vorfanden, war doch in dem von uns angewendeten Untersuchungsmateriale nur eine geringe.

Dass während der Keimung Peptone sich bilden, war zu erwarten, seitdem in Samen und Keimlingen eiweisslösende Fermente aufgefunden worden sind. Die Resultate unserer Untersuchungen entsprechen dieser Erwartung; in den aus Keimpflanzen gewonnenen Extracten konnten stets Peptone nachgewiesen werden. Die Quantität derselben war aber eine relativ unbedeutende, obgleich die von uns untersuchten Keimlinge sämmtlich von stickstoffreichen Samensorten herstammten. Es scheint demnach, dass eine Anhäufung von Peptonen in den Keimpflanzen nicht stattfindet — dass diese Stoffe bald nach ihrer Bildung in andere Verbindungen übergeführt werden.

Dass trotzdem die Peptonbildung (sowie die vielleicht in stärkerem Maasse stattfindende Bildung von Uebergangsproducten des Eiweisses zum Pepton) bei der Translocation der stickstoffhaltigen Stoffe innerhalb der Keimpflanzen eine wichtige Rolle spielen kann, braucht kaum gesagt zu werden.

Die Kartoffelknollen enthalten nach unseren früheren Untersuchungen (Landw. Jahrbücher **9.** 711) ein Gemenge von Eiweisszersetzungsproducten, welches den in Keimpflanzen sich vorfindenden ganz ähnlich ist; sie enthalten ebenso wie die letzteren auch geringe Mengen von Peptonen. Im Runkelrübensafte konnten Peptone nur in einem Falle nachgewiesen werden; indessen werden wohl auch hier diese Stoffe vielleicht niemals vollständig fehlen. Der Saft der von uns untersuchten Rüben enthielt nicht viel coagulirbares Eiweiss, und es scheint, dass nur bei reichlicherem Vorhandensein von solchem Peptone in einer zum Nachweise genügenden Menge vorhanden sind.

Was schliesslich die Grünfutterstoffe betrifft, so haben wir allerdings nur eine beschränkte Anzahl von solchen untersucht, indessen berechtigen die dabei erhaltenen Ergebnisse in Verbindung mit den früher schon von Kern und Kellner gemachten Angaben doch wohl zu einigen Schlussfolgerungen. Die von Kellner

aufgestellte Behauptung, dass in den grünen Futterpflanzen Peptone im Allgemeinen nicht vorhanden seien, muss wohl als eine zutreffende angesehen werden, denn auch wir vermochten in einer Anzahl von Grünfutterstoffen Peptone nicht aufzufinden. Die am jungen Grase von uns gemachten Beobachtungen sprechen aber (ebenso wie die von KERN für Luzerne- und Wickenheu erhaltenen Resultate) für die Annahme, dass die Futterpflanzen zuweilen (vielleicht nur in jugendlichem Zustande?) Fermente enthalten, welche während der Darstellung der Extracte peptonisirend auf die Eiweissstoffe wirken können.

Auf Grund der Kenntnisse, welche wir über das Verhalten der Fermente besitzen, liess sich erwarten, dass man diese Peptonbildung durch Einhaltung eines geeigneten Extractionsverfahrens entweder ganz verhindern oder doch wenigstens auf ein sehr geringes Maass herabdrücken kann. Dieser Erwartung entsprechen die Resultate unserer Versuche.

Wenn auch die ohne besondere Vorsichtsmaassregeln aus Futtermitteln dargestellten Extracte in der Regel nur sehr geringe Peptonmengen enthalten werden, so muss es doch als das Correcteste bezeichnet werden, bei der Futteranalyse stets ein Extractionsverfahren anzuwenden, welches die Wirksamkeit der Fermente möglichst beschränkt, also entweder das Untersuchungsmaterial mit kochendem Wasser zu übergiessen oder dasselbe nach KELLNER's Vorschlage mit verdünntem Weingeiste zu extrahiren.

Schliesslich wollen wir noch einmal auf die bemerkenswerthe Thatsache hinweisen, dass in manchen Pflanzenextracten (z. B. in den aus manchen Keimpflanzen gewonnenen) nur ein geringer Bruchtheil vom Stickstoffgehalte des Phosphorwolframsäureniederschlages auf Peptone fällt. Eine nähere Untersuchung der daneben in diesem Niederschlage noch enthaltenen Stickstoffverbindungen dürfte lohnend sein.

Nachtrag. Seitdem die vorstehende Abhandlung zum Drucke befördert wurde, sind einige Thatsachen bekannt geworden, welche zu den von uns gemachten Beobachtungen in Beziehung stehen. Nach den Angaben von A. POEHL (Ber. Chem. Ges. 1881. 1355) besitzen sowohl thierische wie pflanzliche Gewebe die Fähigkeit, in Berührung mit Eiweissstoffen letztere zu peptonisiren (am stärksten bei Blutwärme). Durch einen solchen Vorgang würde also auch bei Abwesenheit von extrahirbaren Fermenten in den Pflanzen Peptonbildung eintreten können.

Sodann ist zu erwähnen, dass nach G. SALOMON (Verhandl. der physiolog. Gesellschaft in Berlin 1880—81. Nr. 2 und 3) in Keimpflanzen, vielleicht auch in erwachsenen Pflanzen, Xanthinkörper in geringer Menge vorkommen. Dieselben sind bekanntlich durch Phosphorwolframsäure fällbar; es ist also durch diese Entdeckung die Liste der uns bekannten, in den Phosphorwolframsäureniederschlag eingehenden Pflanzenbestandtheile um eine neue Stoffgruppe vermehrt worden.

Zürich, im März 1881.

(Journ. für Landwirthsch. **29.** 285—311. Als Sep.-Abdr. von den Vff. eingesandt.)

Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen,

von

CARL v. THAN.

Seit mehreren Jahren mit der Vervollkommnung der calorimetrischen Methode von BUNSEN beschäftigt, habe ich sehr oft die Nothwendigkeit einer sicheren Vergleichung der Ergebnisse derselben mit denen des Wassercalorimeters empfunden

Um diese Vergleichung zu ermöglichen, muss vor allem der Begriff der Wärmeeinheit festgestellt sein. Man definirt diese Einheit gewöhnlich als jene Wärmemenge, welche die Temperatur der Masseneinheit des Wassers von 0 auf 1° erhöht. Bei der Messung der Wärmemengen mittels des Wassercalorimeters misst man aber in Wirklichkeit die Wärmemengen in den Intervallen zwischen 6 und 25° am häufigsten um 15° herum. Dies setzt stillschweigend voraus, dass die spec. Wärme des Wassers bei den genannten höheren Temperaturen denselben Werth wie bei 0° hat. Die spec. Wärme des Wassers bei 0° ist aber so gut wie unbekannt, nachdem die neueren Untersuchungen ganz ausser Zweifel gestellt haben, dass die spec. Wärme des Wassers ähnlich wie die anderer Flüssigkeiten mit der Temperatur nicht unerheblich veränderlich ist. Zufolge dieses Umstandes ist eigentlich die factische Wärmeeinheit die mittlere spec. Wärme des Wassers zwischen den oben genannten Grenzen. Da diese auch innerhalb dieser engen Grenzen sicher, obwohl unerheblich veränderlich ist, so muss man gestehen, dass der factischen Einheit gerade die nothwendigsten Attribute einer bestimmten Einheit, nämlich die Unveränderlichkeit und die sichere Bestimmbarkeit abgehen. Aus ähnlichen Erwägungen habe ich vorläufig zur Einheit, wenigstens für die Angaben des Bunsen'schen Eiscalorimeters, die „Eiscalorie“ vorgeschlagen, welche alle Vorzüge, die man von einer Einheit billigerweise verlangen kann, vereinigt. Allein um diese Einheit mit der Wassercalorie vergleichen zu können, müsste vor allem die latente Schmelzwärme des Wassers, in der gewöhnlichen Wärmeeinheit ausgedrückt, sehr genau bekannt sein. Da dies leider gar nicht der Fall ist, war eine sichere Vergleichung der Angaben der Eis- und Wassercalorimeter bisher eigentlich unmöglich. Um diesem grossem Uebelstande abzuhelfen; welcher der allgemeinen Anwendung der vorzüglichsten aller calorimetrischen Methoden im Wege stand, habe ich einige Versuche angestellt, durch welche ich diesen Zweck, wie ich glaube, ziemlich sicher erreicht habe.

Ich suchte mit möglichster Genauigkeit jene Quecksilbermenge zu bestimmen, welche durch das Eiscalorimeter eingesogen wird, wenn man ein gewogenes Stück reinen Silbers, das bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt ist, in dasselbe bringt. Die spec. Wärme des Silbers zwischen 100 und 8,5 bis 13° C. ist von Regnault mit Hülfe des Wassercalorimeters sehr genau bestimmt worden. Es lässt sich daher aus den oben erwähnten Bestimmungen mit Hülfe der Ergebnisse der Regnault'schen Versuche sehr einfach die Quecksilbermenge berechnen, welche der factisch gebrauchten Wärmeeinheit entspricht. Ist man im Besitze dieses Werthes, so ist man im Stande, die Ergebnisse des Eiscalorimeters in gewöhnlichen Wärmeeinheiten oder umgekehrt mit dem Grade der Genauigkeit auszudrücken, mit welcher man die fragliche Quecksilbermenge bestimmt hat. Ich entschied mich zur Erreichung dieses Zweckes für die Wahl des Silbers hauptsächlich aus folgenden Gründen. Vor allem, weil dasselbe am leichtesten chemisch rein zu erhalten ist; ausserdem besitzt dasselbe, geschmolzen, einen stabilen molekularen Zustand, so dass ich voraussetzen konnte, dasselbe würde am meisten mit dem Materiale, welches Regnault zu seinen Versuchen benutzte, seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach übereinstimmen. Das Silber ist ferner einer der besten Wärmeleiter, und ist schon aus diesem Grunde anzunehmen, dass dasselbe wegen der sehr raschen Ausgleichung der Temperatur im Wassercalorimeter eines der Metalle sein muss, deren specifische Wärme durch Regnault's classische Beobachtungen am genauesten gemessen worden ist.

Das zu den Beobachtungen verwendete Silber wurde durch elektrolytische Reduction aus frisch gefälltem, ganz reinem Chlorsilber in einer grossen Platinschale dargestellt. Die Schale diente als negativer Pol, während den positiven ein Stab

aus reinem Zink bildete. Unter dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser waren die beiden Pole durch ein Diaphragma von Pergamentpapier getrennt. Nach der Reduction und dem vollkommenen Auswaschen des reducirten Silbers wurde dasselbe mittels des Knallgasgebläses auf reiner Kohle zu einem runden Klumpen geschmolzen. In einer kleinen, flachgeschlagenen Erhöhung des Klumpens wurde tangential ein rundes Loch gebohrt, das ganze an der Oberfläche glatt polirt und mit einem kleinen silbernen Haken aus demselben Material versehen. Die chemische Untersuchung ergab nicht die geringste nachweisbare Menge der Verunreinigung durch fremde Metalle. Das Gewicht des Silberstückes wurde nach der Methode der Doppelwägung vor den Versuchen und nach der Beendigung derselben sorgfältig bestimmt. Dieses Gewicht betrug, auf den luftleeren Raum bezogen:

am Anfange der Versuche	21,28739 g
nach Beendigung derselben	21,28703 „
im Mittel	21,28721 g

welche Zahl bei den später folgenden Berechnungen verwendet worden ist.

Der Erhitzungsapparat Fig. 28 Taf. V war sehr einfach und dem Principe nach dem von Regnault benutzten ähnlich.* Er bestand aus einer 2 cm weiten und etwa 40 cm langen, an beiden Enden offenen Glasröhre *a*, welche mit einer an den Enden verjüngten weiteren Röhre *b* von etwa 4 cm Durchmesser umgeben war. Die beiden verjüngten Enden dieser Umhüllungsröhre waren mit Hülfe von Kautschukröhren nach Art der Liebig'schen Kühler durch Bindfaden luftdicht verbunden. Nahe am oberen Ende der Umhüllungsröhre bei *c* leitete man beim Gebrauche des Apparates aus einem Kolben durch ein langes Kautschukrohr Wasserdampf in den Zwischenraum der beiden Röhren. Das condensirte Wasser, sowie der Ueberschuss des Dampfes sind am unteren Ende bei *d* durch ein angebundenes weites Kautschukrohr abgeführt worden. Am oberen Ende des inneren durchlaufenden Glasrohres war in einem gut schliessenden Korke ein über 20 Jahre altes Normalthermometer von Geissler so eingesteckt, dass die letzten Zehntel des 100. Grades über dem Korke mit einem Fernrohr noch deutlich abzulesen waren. Neben dem Thermometer befand sich im Korke noch ein sehr dünnes, etwas seitlich gebogenes Glasröhrchen *e*, in welches das Ende eines glatten Fadens mittels eines kleinen Stöpsels eingeklemmt war. Das andere Ende dieses Fadens war am Thermometer angebunden. Mit diesem Faden war die Silberkugel *f* während des Erhitzens aufgehängt. Zur Isolirung gegen Wärmeverluste war der ganze Apparat mit einer dicken Lage von feiner Baumwolle *g* sorgfältig umgeben und endlich zur Abhaltung der Strahlung mit einem Mantel aus glänzendem Pappendeckel *h* versehen. Man erhitzte nun den Kolben und leitete 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang einen gleichmässigen, nicht zu raschen Dampfstrom durch den Erhitzungsapparat und beobachtete in Intervallen von etwa 5 Minuten den Stand des Thermometers.

Nachdem die Temperatur längere Zeit, meistens 20—30′, bis auf 0,01° constant war, brachte man den ganzen Erhitzungsapparat, ohne den Dampfstrom zu unterbrechen, senkrecht über die Mündung des Eiscalorimeters. In diesem Momente entfernte ein Gehülfe den Kork *i* von dem unteren Ende des Erhitzungsapparates. Zu gleicher Zeit öffnete man den oberen kleinen Stöpsel, machte dadurch den eingeklemmten Faden frei und veranlasste so, dass die Silberkugel in wenigen Augenblicken, ohne irgend einen Wärmeverlust zu erleiden, in das Calorimeter hineinfiel. Während dieser Operationen ist es unbedingt nöthig, dass die ganze Oberfläche des Schnees im Eisschranke durch eine Bretterwand bedeckt wird, welche

* Regnault, Ann. Chem. Pyhs. **73**. 20.)

nur über der Mündung des Calorimeters eine Oeffnung hat. Ohne diese Vorsicht ist es beinahe unvermeidlich, dass der ganze Erhitzungsapparat, namentlich aber das Silber, durch Strahlung etwas Wärme verliert.

(Fortsetzung folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 49. **Chemisches Central-Blatt.** 7. Decemb. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

3. Anorganische Chemie.

G. Lunge, Ueber die *gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Stickoxyd*, mit oder ohne Gegenwart von Sauerstoff. Obwohl durch die Arbeit von R. WEBER (**67.** 22) die früheren Untersuchungen über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Stickoxyd und salpetrige Säure überholt sind, so sind doch von verschiedenen Seiten, namentlich von englischen Chemikern Zweifel erhoben worden, ob sich WEBER'S Resultate wirklich auf den Bleikammerprocess anwenden lassen. Vf. hielt es daher für gerathen, diesen Gegenstand von neuem in Angriff zu nehmen. Obwohl seine Arbeiten noch nicht zu vollkommenem Abschluss gelangt sind, giebt er in der vorliegenden Abhandlung eine kurze Mittheilung der erhaltenen Resultate. Es ergab sich, dass trocknes Stickoxyd und schweflige Säure weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50°, noch bei 100° auf einander einwirken. Bei Gegenwart von Wasser aber tritt völlige Reduction des Stickoxydes zu Stickoxydul ein, selbst in Fällen, wo grosse Mengen Stickoxyd im Ueberschuss waren. Stickstoff hatte sich in keinem Falle gebildet. Dagegen fand eine Reduction zu Stickoxydul nicht statt, wenn die Gase mit verdünnter Schwefelsäure (von 1,455 oder 1,32 spec. Gew.) in Berührung waren. Ueber das Verhalten der Gase bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff sind die Versuche noch nicht zum Abschlusse gelangt. Bis jetzt hat sich ergeben, dass auch hier, wenn keine Schwefelsäure vorhanden ist, eine deutliche, wenn auch geringe Bildung von Stickoxyd eintritt, dass diese aber bei Gegenwart von Schwefelsäure (1,32 spec. Gew.) unterbleibt. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2196—2202. 24. Oct. [24. Sept.] Zürich.)

4. Organische Chemie.

G. Lunge und **Th. Steinkauler,** Ueber die *in den Sequoja-Nadeln enthaltenen Körper*. In einer früheren Mittheilung (**80.** 706) haben die Vff. einen neuen Kohlenwasserstoff, das Sequojen, $C_{13}H_{10}$, beschrieben und machen jetzt weitere Mittheilungen darüber. Es wird berichtet, dass der Körper bei der Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung eine krystallinische Substanz erhalten wird, welche weder Diphenylenketon noch Fluorenchinon ist. Das Sequojen kann demnach weder Diphenylenmethan noch Fluoren sein und seine Natur ist als noch nicht festgestellt zu betrachten. Aus den Nadeln der Sequoja wurde ferner ein rothbraunes Oel erhalten, welches durch fractionirte Destillation in ein neues Terpen, $C_{10}H_{16}$, ein aromatisch riechendes Oel, $C_{18}H_{20}O_3$, und ausserdem noch ein schweres gelbliches Oel von brenzlichem Geruche zerlegt wurde. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2202—5. 24. Oct. [24. Sept.] Zürich.)

7. Analytische Chemie.

Fr. Stolba, *Empfindliche Lackmustinctur*. Gewaschene Leinwand oder ebensolcher Baumwollstoff wird mit gewöhnlicher Lackmustinctur getränkt, sodann in 5—10 procent.

Schwefelsäure getaucht. Der Lackmusfarbstoff schlägt sich sofort auf der Faser nieder. Wird nun der Stoff zuerst mit gewöhnlichem, sodann mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis sich dieses nicht mehr färbt, sodann in destillirtes, mit einigen Tropfen sehr schwacher Lauge versetztes Wasser getaucht, so löst sich das Azolithmin sofort und die Lösung färbt sich schön dunkelblau. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird die Lösung alsdann vorsichtig neutralisirt. (Listy chem. **6.** 7—8. Oct. Prag, Techn. Lab. der böhm. Technik.)

G. Lunge, Ueber die *Bestimmung des Stickoxyduls.* Die quantitative Bestimmung des Stickoxyduls in Gasgemengen bietet wegen der bedeutenden Löslichkeit dieses Gases in Wasser und Alkohol Schwierigkeiten dar. Um dieselben zu heben und eine brauchbare Methode zu finden, hat Vf. eine Versuchsreihe ausgeführt, welche indess zu keinem durchweg befriedigenden Resultate geführt hat. Die Bestimmung der Löslichkeit in Kalilauge, Schwefelsäure, Eisenvitriollösung, Chlorcalcium- und Chlornatriumlösung (welche Flüssigkeiten als Absorptionsmittel oder zum Absperren bei der Gasanalyse Benutzung finden) ergab, wie vorauszusehen war, so hohe Werthe, dass daraus mit Nothwendigkeit die Unbrauchbarkeit sämmtlicher Gasanalysen, bei denen es auf Stickoxydul abgesehen ist, folgt, wenn man jene Absorptionsmittel in irgend wie grösserer Menge zur Anwendung bringt. Man kann zwar den unvermeidlichen Fehler bedeutend verringern, wenn man die Absorptionsmittel nicht in flüssigem Zustande anwendet, sondern z. B. für Säuren eine feste Kalikugel, für Sauerstoff feuchten Phosphor oder eine Minimalmenge von Kalilauge mit Pyrogallol gesättigt benutzt. Allein auch dann ist von einer Genauigkeit wohl kaum die Rede. Ebenso wenig befriedigten die Versuche, das Stickoxydul durch Leiten über elektrisch glühenden Palladiumdraht in $2N + O$ zu spalten und durch die Volumvermehrung quantitativ zu bestimmen. Und auch die von Winkler angedeutete Methode, das Stickoxydul nach Absorption der salpetrigen Gase und des Sauerstoffes mit Wasserstoff zu mengen und über schwach erhitzten Palladium- oder Platinasbest zu leiten, um es in Ammoniak zu verwandeln und dann alkalimetrisch zu bestimmen, ergab nur unsichere Resultate. Nach sehr vielen Versuchen in verschiedenen Richtungen blieb Vf. zuletzt bei Anwendung des absoluten Alkohols als Absorptionsmittel stehen, um dann nach der Entfernung der meisten anderen Gase das N_2O auf absorptiometrischem Wege zu bestimmen. Dieses Verfahren ergiebt namentlich in dem Falle, wo es sich um ein Gemenge von N_2O und N handelt, noch die relativ besten Resultate.

Die zu diesen Versuchen dienenden Apparate sind auf Tafel V. abgebildet. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2188—92. 24. Oct. [24. Sept.] Zürich.)

G. Lunge, Ueber die *Zusammensetzung des Chlorkalkes.* In Lehmann's Ztschr. für die chemischen Grossgewerbe **5.** 274 wird Lunge u. Schäppi von Gerresheim der Vorwurf gemacht, es wäre bei deren Berechnung der Zusammensetzung des Chlorkalkes aus den directen Resultaten der Analyse (**80.** 537) über $^2/_3$ des quantitativ bestimmten Wasserstoffes auf einmal verschwunden; ebenso seien alle anderen Umrechnungen falsch. Diesen Vorwurf weist Vf. zurück. Allerdings ist durch einen übersehenen Druckfehler der erste Posten als $CaOCl_2$ (statt $CaOCl_2, H_2O$) angegeben, allein eine Nachrechnung der Analyse ergiebt diesen augenscheinlichen Fehler um so mehr, als auch die ausdrückliche Bemerkung der Vff.: „die wirkliche Bestimmung des Wassers ergab 0,66 p. c. mehr", darauf führt. Auch in den anderen Punkten ist die Umrechnung vollkommen richtig. (Pol. J. **242.** 150. Ende Oct. [30. Sept.] Zürich.)

Ed. Agthe, *Zur Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl.* Vf. hat die bekannte Molybdänsäure-Methode mit nachfolgender Fällung mit Magnesiamixtur längere Zeit angewendet und seine Aufmerksamkeit besonders der Ausfällung mit Molybdänsäurelösung zugewendet, als demjenigen Theile der Eisenanalyse, der die meisten Schwierigkeiten bietet, und hat dabei Folgendes gefunden:

Zur Ausfällung mit Molybdänsäurelösung genügen, wenn unter den unten angegebenen Bedingungen gearbeitet wird, 4 Stunden. Salpetersäure verhindert die Ausfällung sowohl bei zu starker Concentration, als auch bei zu grosser Menge. Der Kohlenstoff muss möglichst zerstört sein, sonst ist das Resultat zu gering. Das Nichtabfiltriren des Siliciums bei Stahl, weissem Roheisen und Ferromangan, also bei den Eisensorten mit geringem Siliciumgehalte, verursacht ein zu hohes Resultat. Vor dem Abfiltriren muss die Flüssigkeit bis zur Zimmertemperatur erkaltet sein, da sich sonst meist noch ein kleiner Niederschlag im Filtrate bildet.

Die Phosphorbestimmung wird folgendermassen ausgeführt: 5 oder 1 g Substanz, je nach dem Phosphorgehalte des Eisens, werden in 50 ccm Salpetersäure gelöst, die Lösung wird zur Trockne verdampft und stark erhitzt, hierauf behufs Verjagung der letzten Spur Salpetersäure noch einmal mit Salzsäure eingedampft. Dann wird mit Salzsäure aufgenommen, so viel heisses Wasser zugesetzt, dass die Kieselsäure sich ausscheidet, in eine Porcellanschale filtrirt, das Filtrat auf dem Sandbade bei hoher Temperatur so weit ein-

gedampft, bis beim Schwenken der Schale sich noch alles löst. Hierauf wird so viel wie möglich bei niederer Temperatur eingedampft; doch dürfen sich keine festen harten Krusten bilden. Auf dieses Eindampfen muss man grosse Aufmerksamkeit verwenden. Ist nur etwas zu viel Salzsäure nachgeblieben, so ist das Resultat zu niedrig; bilden sich dagegen harte Krusten, so erhält man mit Salpetersäure keine klare Lösung. Man setzt nun nach dem Erkalten 35 ccm Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zu und rührt mit einem Glasstabe durch, bis ein dicker Brei entsteht; hierauf setzt man 75 ccm Salpetersäure von nicht über 1,2 spec. Gew. zu (Vf. ist schon versuchsweise bis 1,12 spec. Gew. heruntergegangen und ging die Lösung noch gut von statten), stellt die Schale heiss und löst unter Umrühren. Diese Lösung spült man dann in ein Becherglas, setzt, wenn die Temperatur nicht mehr zu hoch ist, 50 bis 100 ccm Molybdänsäurelösung zu, rührt gut durch und stellt das Becherglas warm (bis höchstens 80°), während man noch häufig durchrührt. Nach 4 Stunden lässt man das Becherglas erkalten, filtrirt und wäscht mit verdünnter Molybdänlösung aus.

Die Molybdänlösung stellt Vf. folgendermassen dar: 115 g Molybdänsäure werden in 460 g Ammoniak von 0,96 spec. Gew. gelöst, 1 l Wasser zugesetzt und diese Lösung in 1 l Salpetersäure von nicht über 1,2 spec. Gew. gegossen, 1 Tag stehen gelassen und filtrirt. Nach genügendem Auswaschen wird der Niederschlag auf dem Filter in möglichst wenig Ammoniak gelöst, die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure neutralisirt, bis der entstehende Niederschlag schwer verschwindet. Nachdem das Glas vollständig erkaltet ist, werden 15 bis 25 ccm Magnesialösung zugesetzt, stark gerührt, nach 6 Stdn. abfiltrirt, mit Ammoniak haltigem Wasser wenig gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Magnesiaflüssigkeit wird dargestellt aus 101,5 g Chlormagnesium, 200 g Chlorammonium, 400 g Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 1 l Wasser. Dem Filtrate vom phosphormolybdänsaurem Ammoniak setzt man noch Ammoniak zu, stellt warm und beobachtet, ob sich nach weiteren 4 Stunden noch ein gelber Niederschlag bildet. Ist dies der Fall, so ist die Analyse fehlerhaft und daher zu verwerfen; oder man neutralisirt jetzt so viel wie möglich mit Ammoniak, setzt noch Molybdänlösung zu und fügt den neu entstandenen Niederschlag dem alten zu. (Pol. J. **242.** 133—36. Ende Oct. [Aug.] Warschauer Stahlwerke in Neupraga bei Warschau.)

G. Ulex, Ueber *Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid.* Vortrag, gehalten auf der IV. Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker zu Hamburg. (Rep. anal. Chem. **1.** 306—9. 15. Oct.)

L. de Koninck, *Natriumcobaltnitrit als Reagens auf Kalium.* Prioritäts-Reclamation des Vf's. gegen Curtmann (S. 706). (Ber. Chem. Ges. **14.** 2121. 24. Oct. [22. Sept.] Lüttich.)

F. Kraus, Ueber eine *Bestimmung der Magnesia im Harn durch Titration.* Anwendung der Stolba'schen Methode: acidimetrische Bestimmung der phosphorsauren Ammonmagnesia mit Hülfe von Cochenilletinctur. (Ztschr. phys. Chem. **5.** 422—26. 5. Oct. [15. Aug.] Prag.)

Leopold Schneider, Ueber die *Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff* bei Gegenwart starker Säuren und über ein vereinfachtes Verfahren zur *quantitativen Bestimmung des Zinks* in seinen Erzen. Der Vf. hat durch Versuche Folgendes festgestellt: 1. Schwefelsaures Zinkoxyd in wässeriger Lösung wird bis zu einer Concentration von ca. 1 g Zink auf 0,5 l Wasser durch Schwefelwasserstoff vollkommen in Schwefelzink verwandelt, und es bleibt nur so viel Zink in Lösung, als der Löslichkeit des Schwefelzinks in schwach essigsaurem oder Schwefelammonium haltigen Wasser entspricht. Dieselbe beträgt ca. 2 mg in einem Liter.

2. Bei einem Concentrationsgrade von 1,7 g Zink auf 0,5 l Wasser ist die Fällung schon unvollständig.

3. Die Fällung sehr geringer Mengen Zinks bei Gegenwart freier Schwefelsäure erfolgt langsamer und ist nur dann eine vollkommene, wenn der Gehalt an freiem Schwefelsäurehydrat 1 ccm in einem Liter nicht übersteigt.

4. Unter den dargelegten Verhältnissen in Bezug auf Concentration und Säuregehalt der Lösung ist die Trennung des Zinks von Eisen, Mangan, Nickel und Cobalt aus schwefelsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff möglich.

5. Auch aus einer Lösung von Zink in Salzsäure oder Salpetersäure wird das Zink bei grosser Verdünnung durch Schwefelwasserstoff vollständig niedergeschlagen.

Mit Berücksichtigung dieser Erfahrungen ergiebt sich folgendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Zinks in seinen Erzen:

1 g des getrockneten Erzes wird in einem Kölbchen mit langem Halse mit 10 ccm conc. Schwefelsäure und, je nachdem es Galmei oder Blende ist mit 1 oder 2 ccm conc. Salpetersäure versetzt und erhitzt, bis weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Nach

dem Erkalten wird vorsichtig, während man das Kölbchen geneigt hält, mit 70 ccm Wasser verdünnt. Geröstete Erze, überhaupt solche, welche in Salpeter-Schwefelsäure nicht löslich sind, müssen vorerst in Salzsäure gelöst und dann mit Schwefelsäure abgedampft werden. In die heisse verdünnte Lösung wird nun ohne vorhergehende Filtration Schwefelwasserstoff eingeleitet. Hierbei fällt Kupfer, Antimon und Arsen. Nach ca. 15 Minuten langem Einleiten wird zum Kochen erhitzt, bis der überschüssige Schwefelwasserstoff wieder vertrieben ist. Bei dem oben angeführten Säuregehalte der Lösung fallen die Schwefelverbindungen der genannten Metalle frei von Zink. Sie oxydiren sich, heiss gefällt, nicht, während des Auswaschens auf dem Filter. Der Niederschlag, welcher aus den Schwefelmetallen, ferner aus schwefelsaurem Bleioxyd und der unlöslichen Gangart besteht, wird durch ein Filter von schwedischem Filtrirpapiere filtrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser gewaschen. Das Filrat, welches ca. 200 ccm beträgt, wird kochend heiss mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung neutralisirt, der gebildete Niederschlag mit einigen Tropfen Schwefelsäure wieder gelöst, mit kaltem Wasser auf ca. 500 bis 600 ccm verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Wie sich wohl von selbst versteht, unterbleibt das erste Einleiten von Schwefelwasserstoff bei solchen Zinkerzen, welche kein Kupfer oder Antimon enthalten. Das gefällte Schwefelzink, welches sich rasch absetzt, lässt sich auf dem Filter leicht mit Wasser auswaschen. Nach dem Trocknen ist es feinpulverig. Es wird sammt der Filterasche mit Schwefel gemengt und im Wasserstoffstrome geglüht. (Oesterr. Ztschr. **29.** 523—26. 10. Oct. [14. Sept.] Wien.)

C. G. Särnström, Ueber die *Bestimmung des Mangans durch Titriren mit Chamäleon.* (B.- u. H.-Ztg. **40.** 425—27. 4. Nov.)

Fr. Stolba, *Nachweis kleiner Mengen Silber im Kupfer.* Das Kupfer wird in Cl-freier Salpetersäure gelöst, der klaren Lösung einige Tropfen $BaCl_2$ und nach dem Durchschütteln etwa 1 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Während AgCl, in geringen Mengen gefällt, sich nur schwer zu Boden setzt, wird es nun von dem gefällten $BaSO_4$ rasch mit zu Boden gerissen und nimmt alsdann im Tageslichte rasch violette Färbung an. Genügt diese Probe nicht, so wird der gewaschene Niederschlag mit CyK erwärmt, filtrirt und das Filtrat mittels eines schwachen galvanischen Stromes zerlegt, wobei sich Silber metallisch ausscheidet. (Listy chem. **6.** 5. Oct. Prag, Techn. Laborat. der böhm. Technik.)

Fr. Stolba, *Nachweis von Alkalien im Höllensteine.* Eine Verfälschung von Höllenstein mit Kalium- oder Natriumnitrat lässt sich leicht nachweisen, wenn man eine kleine Probe in möglichst wenig Wasser löst und der event. filtrirten Lösung tropfenweise Kieselfluorwasserstoffsäure zusetzt. Trübung oder Fällung beweist Anwesenheit von Kalium- oder Natriumsalzen, resp. beider zugleich. Bleibt die Flüssigkeit klar, so wird ihr ein gleiches Volum Alkohol zugesetzt, wodurch selbst die kleinsten Mengen von Alkalien gefällt werden. Die Natur des gefällten Silicofluorides (ob K- oder Na-) wird mikroskopisch festgestellt: das Na-Salz bildet hexagonale Prismen, das K-Salz hingegen eine gelatinöse Masse, mitunter auch kleine Würfelchen. In der besprochenen Weise kann selbst die quantitative Bestimmung der Alkalien erfolgen. (Listy chem. **6.** 4.—5. Oct. Prag, Techn. Labor. der böhm. Technik.)

R. Kayser, Ueber *Weinanalysen und Begutachtungen des Weines.* Vortrag, gehalten auf der IV. Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker zu Hamburg. (Rep. anal. Chem. **1.** 290—302. 15. Oct.)

Rich. Kissling, Zur *Nicotinbestimmung.* Eine absprechende Kritik der kürzlich von Skalweit beschriebenen Methode. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 514—16. Ende Sept.)

J. Skalweit, Ueber die *Zersetzbarkeit des Nicotins.* Vortrag, gehalten auf der IV. Generalversammlung des Vereins analytischer Chemiker zu Hamburg. Versuche, welche Vf. mit einem von Wenderoth erfundenen Apparate zur Nachfermentation des Tabaks ausgeführt hat, ergaben, dass das Nicotin ein sehr leicht zersetzbarer Körper ist, der namentlich leicht Ammoniak abgiebt. Die grösste Menge von Ammoniak bildet sich aus Nicotin, wenn dasselbe durch Wasserdampf übergetrieben wird. Bei geeigneter Concentration der alkalischen Nicotinlösung und wenn der Nicotingehalt nicht sehr hoch ist, erhält man durch einfache Destillation bis zur Trockne fast genau die theoretische Ausbeute an Nicotin. Eine kleine Menge Ammoniak findet sich zwar hierbei im Destillate, doch ist dieselbe durch Eindampfen nach der Neutralisation mit Schwefelsäure und Ausfällen des Ammonsulfates mit Alkohol leicht zu ermitteln. Ganz unzersetzt lässt sich Nicotin im Wasserstoffstrome destilliren. (Rep. anal. Chem. **1.** 303—6. 15. Oct.)

G. Cuttolenc, *Abdampfen von Glycerin.* Zur Bestimmung des Glycerins wird von einigen Seiten empfohlen, dasselbe bei 100—110° zu trocknen, bis der Rückstand keinen Gewichtsverlust oder höchstens 0,002 g in 2 Stunden erleidet. Vf. hat, um die Brauchbarkeit dieser Methode zu prüfen, Verdampfungsversuche mit Glycerin gemacht, und zwar 1. mit reinem Glycerin, 2. mit einem Gemenge von Glycerin und Sand, 3. mit einer Lösung von Glycerin in Wasser. Diese Versuche haben ergeben, dass das in Wasser

gelöste Glycerin nach 5 Stunden Erhitzung im Wasserbade (bei 90°) sein Wasser vollständig verliert. Wird die Erhitzung längere Zeit fortgesetzt, so findet eine Gewichtsabnahme statt, und zwar beträgt dieselbe 0,00317 g für jeden Quadratcentimeter der Flüssigkeitsoberfläche in der Stunde. Die Verdampfung nimmt aber rasch mit der Temperatur ab. Sie ist beträchtlich stärker, wenn das Glycerin mit Sand gemischt war. Hiernach kann eine Bestimmung durch Abdampfen und Trocknen keine genauen Resultate geben. (Bull. Par. **36.** 135—36. 20. Aug. [3. Juni.] Amiens.)

L. de Saint-Martin, Ueber *Bestimmung der Trockensubstanz im Weine.* Die zur Ausführung dieser Bestimmung gebräuchliche Methode kann befriedigende und miteinander vergleichbare Resultate geben unter der Bedingung, dass man 5 ccm Wein im Luftbade 10 Stunden lang bei 100° trocknet ohne Zusatz eines porösen oder pulverigen Körpers. Die Methode von GAUTIER (Eintrocknen im Vacuum) giebt zwar Resultate, welche besser miteinander übereinstimmen, allein die Prüfung derselben ist auch ziemlich umständlich und nimmt lange Zeit in Anspruch, auch ergeben sich Differenzen, je nachdem man den Versuch im Winter oder im Sommer ausführt. Uebrigens wird es immer unrichtig sein, aus dem Gewichtsrückstande im Vacuum auf die Trockensubstanz des Weines, welche derselbe bei 100° hinterlässt, zu schliessen. Es wäre zu wünschen, dass man für diese Bestimmung eine übereinstimmendere Methode anwende. So lange dies nicht geschieht, ist eine genaue Angabe des Verfahrens durchaus unerlässlich. (Bull. Par. **36.** 139—44. 20. August.)

A. Rémont, *Bestimmung der Salicylsäure im Weine und Biere.* Von der zu untersuchenden Flüssigkeit nimmt man 200 ccm in Arbeit. Das Bier wird auf 58—60° erwärmt, um die Kohlensäure auszutreiben und der Wein bei einer Temperatur, die nicht über 80° geht, auf $^1/_3$ seines Volums concentrirt, um den Alkohol zu verjagen. Die abgekühlte Flüssigkeit wird mit Aether geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in ein tarirtes Gefäss mit weiter Oeffnung gebracht, das Destillationsgefäss mit Aether nachgespült, die Lösung gleichfalls in das Gefäss gebracht, das Ganze bis zur Syrupsconsistenz vorsichtig eingedampft und das Gefäss abermals gewogen. Hierauf behandelt man den Rückstand mit so viel Chloroform, als hinreichend ist, um ihn, wenn er nur aus Salicylsäure bestünde, vollkommen zu lösen. Da 1 ccm Chloroform 0,022 g Salicylsäure löst, so lässt sich hiernach die Menge des Chloroforms leicht berechnen. Die Chloroformlösung wird der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich, wenn Salicylsäure vorhanden war, das Gefäss mit feinen Krystallen auskleidet. Nach der völligen Verdunstung des Chloroforms wird der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, bis dieses keine saure Reaction mehr zeigt; die wässerige Lösung verdünnt man auf 100 ccm. Diese Lösung prüft man nun mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid und vergleicht die Färbung mit einer anderen, die durch eine Lösung von 0,20 g Salicylsäure in 1 l Wasser hervorgebracht wird; die letztere darf nur unmittelbar vor dem Versuche bereitet werden. Von jeder dieser Lösungen bringt man 5 ccm in zwei graduirte Röhren von gleichem Durchmesser und setzt zu beiden gleich viel Tropfen der Eisenlösung. Zeigen beide Lösungen ungleiche Färbung, so setzt man zu der dunkel gefärbten so viel Wasser, bis der Farbenton in beiden gleich ist. Hieraus berechnet sich leicht die Menge der in der zu untersuchenden Flüssigkeit enthaltenen Salicylsäure. Müsste man z. B. die 5 ccm zur Erzielung der gleichen Färbung auf 7,5 ccm verdünnen, so erhält man nach der Proportion $5 : 7,5 = 0,2 : x$; $x = 0,3$ g per Liter. Dieser Gehalt ist aber zu halbiren, weil man die wässerige Salicylsäurelösung nur auf 100 ccm verdünnt hat, während 200 ccm Bier, bez. Wein zur Untersuchung verwendet worden sind. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 34 bis 35. Juli.)

Prollius, *Beitrag zur Ermittelung des Alkaloïdgehaltes der Chinarinden.* Die Abscheidung der Alkaloïde lässt sich rascher bewirken, wenn man das Lösungsmittel mit einer angemessenen Menge Ammoniak vermischt und den dadurch gewonnenen Auszug durch Kalkhydrat entfärbt. Vf. wendet eine Lösung von 38 g Weingeist, 10 g Chloroform, 2 g Ammoniak und 5 g gepulverte Chinarinde an. Die hierdurch bewirkte Lösung enthält sämmtliche Alkaloïde der Chinarinde ihrer ganzen vorhandenen Menge nach. Giesst man sie nach einigen Stunden möglichst klar ab und vermischt sie mit 5 g fein zerriebenem Kalkhydrat, so wird sie entfärbt, während die Alkaloïde gelöst bleiben. Die Lösung filtrirt man, wägt und verdunstet sie, wonach das Chinin firnissartig, die übrigen Alkaloïde krystallinisch zurückbleiben, wenn die Verdunstung allmälig erfolgte. Aus dem Gewichte der Lösung lässt sich berechnen, dem wievielsten Theile der in Untersuchung genommenen 5 g Chinarinde dieselbe entspricht, und aus dem des Abdampfrückstandes der Procentgehalt der Rinde an Alkaloïden. Will man blos den Gehalt der Rinde an Chinin und in Aether löslichen Nebenalkaloïden bestimmen, so ist eine Entfärbung nicht erforderlich und schon bei Anwendung von 3 g Rinde kann ein gutes Resultat gewonnen werden. Als Lösungsmittel dient eine Mischung von 88 g Aether, 4 g Ammoniak und 8 g Wein-

geist, von welcher man 30 g anwendet. (Arch. Pharm. [3.] **19.** 85—87. Ende August. Hannover.)

O. Kellner, *Zur Bestimmung der Eiweissstoffe und der nichteiweissartigen Stickstoffverbindungen in den Pflanzen.* Bemerkung gegen SCHULZE. (Landw. Vers.-Stat. **27.** 101—5. Sept. Hohenheim.)

Th. Husemann, Ueber die *Ptomaïne und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie.* (Arch. Pharm. [3.] **19.** 187—204. Ende Sept.)

E. Reichardt, *Nachweis einer Vergiftung mit Blausäure nach längerer Zeit.* (Arch. Pharm. [3.] **19.** 204—11. Ende Sept.)

J. Gustav Schmidt, Ueber das *Verhalten einiger organischen Verbindungen zu Fuchsinschwefligsäure.* (Ber. Chem. Ges. **14.** 1448—51. 12. Sept. [12. Aug.] Zürich, V. MEYER's Laboratorium.)

Vogel, *Untersuchung von Spermaflecken.* (Rep. anal. Chem. **1.** 227—30. 1. Novemb. Memmingen.)

C. Engler und **R. Haas,** *Zur Prüfung des Petroleums.* Die drei physikalischen Eigenschaften, Refraction, spec. Gewicht und Siedepunkt können, weder jede einzelne für sich, noch selbst alle drei im Zusammenhange genügende Anhaltspunkte für die Brauchbarkeit einer Petroleumsorte geben, und zwar: 1. weder bezüglich der Entzündlichkeit, weil der Entflammungspunkt, wie schon bemerkt, meistens durch einen minimalen Gehalt an leichtflüchtigen Bestandtheilen verursacht wird, wie ihn keine der drei physikalischen Bestimmungen mehr entdecken lässt; 2. noch bezüglich der näheren Bestandtheile des Petroleums, d. i. des Mischungsverhältnisses der leichter und schwerer siedenden Kohlenwasserstoffe; denn, abgesehen vom Siedepunkte, welcher hier (sub 2) überhaupt nicht in Betracht kommen kann, zeigen die für eine Petroleumsorte gefundenen physikalischen Werthe der Refraction und des spec. Gewichtes doch immer nur das Mittel aus den Einzelwerthen von x qualitativ und quantitativ unbekannten Gliedern an. — Es bleibt somit für eine rationelle Prüfung des Petroleums auf seine Feuergefährlichkeit nur die möglichst exacte Bestimmung des Entflammungspunktes übrig, welche, in Verbindung mit einer rasch und einfach ausführbaren Destillationsprobe, über Beschaffenheit und Brauchbarkeit eines Petroleums für alle Fälle der Praxis genügenden Aufschluss zu geben vermag. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 362—69. Ende Juni.)

J. Skalweit, *Zur Prüfung des Petroleums.* Vf. zeigt durch theilweise Reproduction einer früheren Arbeit (Correspondenzbl. des Ver. analyt. Chem. **3.** 147), dass ENGLER und HAAS in der vorstehenden Arbeit, wie sich aus deren Mittheilung ergiebt, „mit allen seinen Zahlen, mit allen seinen Ansichten und auch mit allen seinen Resultaten genau übereinstimmen, dass sie nichts gefunden haben, was nicht er bereits vor $^3/_4$ Jahren ausgesprochen, und dass sie nur versäumt haben, die Brauchbarkeit seines eigenen Petroleumprüfers hervorzuheben. (Rep. anal. Chem. **1.** 216—18. 15. Juli. Hannover.)

C. H. Wolff, *Bestimmung des Stickstoffes in Nitroglycerin, Dynamit, Sprenggelatine etc.* Nachdem bereits G. WOLFRAM u. J. M. EDER unter Benutzung der SCHULZE-TIEMANN'schen Methode der Salpetersäurebestimmung durch Zerlegung der Nitrocellulose mit saurer Eisenchlorürlösung gute Resultate erhalten haben, sah sich Vf. veranlasst, die zur Salpetersäurebestimmung im Trinkwasser dienende Modification des SCHULZE-TIEMANN'schen Apparates (Correspondenzbl. des Ver. analyt. Chem. 1880) auch zur Analyse des Nitroglycerins und der mit ihm dargestellten Sprengstoffe, Dynamit und Sprenggelatine zu verwenden. Die Resultate fielen sehr befriedigend aus. (Rep. anal. Chem. **1.** 193—97. 1. Juli.)

Bénard und **J. Girardin,** *Zur Bestimmung des Klebers im Mehle.* Bei der Bestimmung des Klebers durch Malaxiren unter einem Wasserstrahle ist eine Fehlerquelle vorhanden, auf welche die Vff. aufmerksam machen. Es kommt nämlich sehr darauf an, ob der zur Extraction bereitete Teig unmittelbar verarbeitet wird oder erst eine Zeit lang liegt. Ein solcher Teig lieferte bei sofortiger Extraction 24,40 p. c.; feuchter Kleber nach $^1/_2$ Stunde 27,40, nach einer Ruhe von 3 Stunden 30,80 p. c. Ein anderes Mehl lieferte bei sofortigem Malaxiren des Teiges 26,20 p. c., nach $^1/_2$ Stunde 29,20, nach 3 Stunden 31,20; ein dritter Teig endlich 22 p. c., nach $^1/_2$ Stunde 28,20 und nach 3 Stunden 28,40. Der Teig war in allen Fällen aus 100 g Mehl und 50 g Wasser bereitet worden. Bei einer anderen Versuchsreihe wurde der Kleber in trocknem Zustande bestimmt. Man erhielt bei sofortiger Extraction des frischen Teiges 2,655 g aus 50 g Teig; nach $^1/_2$ Stunde 2,970 g und nach 3 Stunden 3,065 g. Das Trocknen geschah zwischen 110 und 120°. Durch diese Thatsachen erklärt sich der häufige Mangel an Uebereinstimmung zwischen den Angaben verschiedener Sachverständiger. Es ist demnach unbedingt nöthig, anzugeben, zu welcher Zeit der Teig der Extraction unterworfen wurde. Es scheint gerathen, dieselbe immer erst nach 3 Stunden vorzunehmen. Auch ist es vorzuziehen, den Kleber in trocknem Zustande zu bestimmen. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 127—28. Aug.)

A. Rémont, Ueber die *Trennung von Wolle und Seide in Geweben.* Zu diesem Zwecke sind sehr verschiedene Methoden vorgeschlagen worden. Die folgende ist leicht und rasch auszuführen und giebt befriedigende Resultate. Das Gewebe wird $^1/_4$ Stunde lang in Wasser, welches mit 5 p. c. Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, gekocht, dann gewaschen und getrocknet. Man trennt, wenn dies möglich ist, durch Auszupfen die Kettenfäden von den Schussfäden und untersucht beide für sich.

Man verbrennt einen Faden:

1. Es entwickelt sich ein Geruch nach verbranntem Horn. Ein Faden giebt beim Erhitzen mit einem Stückchen kaustischem Natron Ammoniak. Man erhitzt einige Fäden in einer conc. Lösung von Chlorzink.	A. Vollständige Lösung	*Seide*
	B. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein flockiger Niederschlag.	*Seide* gemengt mit Wolle oder Pflanzenfasern. Ueber den Rückstand siehe C.
	C. Es löst sich nichts im Chlorzink. Man taucht die Fäden in conc. Natronlauge und erhitzt zum Sieden.	Vollständige Lösung. *Wolle.*
		Theilw. Lösung {*Wolle.* *Baumwolle.*
2. Es entwickelt sich kein Geruch nach verbranntem Horn.	. . . .	*Pflanzenfasern.*

Ausser dieser Probe kann man noch eine mikroskopische Prüfung vornehmen, welche nöthig ist, wenn die Natur der Faserstoffe bestimmt werden soll.

Die analytische Methode, welche Vf. in dem Folgenden beschreibt, ist für die Mehrzahl der Gewebe anwendbar, welche hauptsächlich aus Seide, Wolle und Baumwolle, mitunter auch aus Fasern von phormium tenax und selten von Flachs und Hanf bestehen. Hat die vorläufige Analyse Seide, Wolle und Baumwolle ergeben, so nimmt man von dem Gewebe vier Proben von je 2 g, legt eine derselben bei Seite und kocht die übrigen in ungefähr 200 ccm verdünnter (3 p. c.) Salzsäure $^1/_4$ Stunde lang. Wenn nach dieser Zeit die Flüssigkeit stark gefärbt ist, so decantirt man sie und ersetzt sie durch neue Säure, womit man ebenfalls $^1/_2$ Stunde lang kocht, zuletzt wäscht man mit Wasser und presst in einem leinenen Tuche aus. Dieses Kochen hat den Zweck, die Appretur aus dem Gewebe zu entfernen; dabei wird zugleich aus Baumwolle der Farbstoff leicht, aus Wolle weniger leicht und sehr unvollständig aus Seide entfernt. Ist im letzteren Falle der Farbstoff licht, so ist er für die Gewichtsanalyse ohne Belang und kann vernachlässigt werden, anders aber ist es, wenn die Seide dunkelfarben und besonders schwarz zeigt. Der Farbstoff ist dann meist eisenhaltig und die Seide überdies nicht selten beschwert. Man findet Seiden, welche $^2/_3$ ihres Gewichtes fremde Substanz enthalten. Diese enorme Beschwerung wird bekanntlich durch Eintauchen der Seide in ein Bad von nitroschwefels. Eisen und darauffolgendes Kochen mit Campecheholz, Catechu oder Galläpfel erreicht. Die Eisenbeschwerung lässt sich, wenn sie $^1/_4$ von dem Gewichte des Fadens nicht übersteigt, vollständig beseitigen und die Farbe des letzteren erscheint dann kastanienbraun. Ist die Beschwerung aber stark, so erreicht man immer nur eine theilweise Entfärbung. Man gewinnt einen Anhalt, wenn man einige ausgekochte Fäden einäschert und das Gewicht des Eisenoxydes bestimmt; ist dieses sehr gering, so darf es vernachlässigt werden, ereicht es aber 5, 8 oder gar 10 p. c., so muss man dasselbe in Rechnung ziehen.

Trennung der Seide. Eine der ausgekochten Proben wird bei Seite gelegt und die anderen zwei 1 oder 2 Minuten lang in eine siedende Lösung von basischem Chlorzink von 60° B. eingetaucht (J. Persoz). Nach Morin wird dieses Reagens bereitet, indem man 1000 Thle. geschmolzenes Chlorzink, 850 Thle. destillirtes Wasser und 40 Thle. Zinkoxyd bis zur vollständigen Lösung des letzteren erhitzt. Die beiden Gewebeproben werden nach dem Abtropfen in Wasser geworfen, worin der grösste Theil des Salzes sich löst, dann in angesäuertem Wasser und in reinem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser durch Schwefelammonium nicht mehr gefällt wird. Man beschleunigt diese Operation, indem man das Gewebe jedesmal in einem leinenen Läppchen ausdrückt.

Trennung der Wolle. Eine der beiden Proben, aus denen die Seide beseitigt ist, wird bei Seite gelegt und die andere in 60—80 ccm Natronlauge von 1,020 spec. Gewicht (hergestellt durch Mischen von 1 Vol. Natronlauge von 36° B. und 20 Vol. Wasser) getaucht; man erhitzt $^1/_4$ Stunde lang zum gelinden Sieden. Bei zu starkem Sieden concentrirt sich die Lauge und die vegetabilische Faser kann starke Veränderung erleiden. Das Auswaschen geschieht in derselben Weise wie oben. Man muss aber vermeiden, das Gewebe zu reiben, da die Fasern durch die verschiedenartigen Behandlungen mürbe werden, wodurch Verluste veranlasst werden könnten.

Trocknen und Wägen der Proben. Die vier Zeugproben werden mit destillirtem Wasser 1/4 Stunde lang zum Sieden erhitzt, dann ausgepresst und an der Luft in demselben Raume liegen gelassen, in welchem sich die Proben von Anfang an befanden. Am anderen Tage werden sie gewogen. Dasjenige Stück, welches von Anfang bei Seite gelegt war, muss 2 g wiegen. Eine Differenz von weniger als 0,005 g kann vernachlässigt werden, ist sie aber grösser, so muss man sie in Rechnung ziehen. Die Differenz zwischen dem Gewichte dieses Stückes und dem des zweiten giebt die Appretur; die des zweiten Gewichtes von dem dritten entspricht der Seide. Was die vierte Probe betrifft, so entspricht ihr Gewicht annähernd dem Gehalte des Stoffes an vegetabilischer Faser, denn diese wird durch die Natronlauge, selbst wenn sie so verdünnt ist, wie oben angegeben, immer etwas angegriffen. Aus zahlreichen Versuchen schliesst Vf., dass dieser Verlust bei Baumwolle etwa 5 p. c. von dem Gewichte der Faser beträgt. Man rechnet deshalb dem Gewichte der letzten Probe 5 p. c. zu. Durch Multiplication aller Zahlen mit 50 erhält man den Procentgehalt an Appretur, Seide und vegetabilischer Faser; der Rest entspricht der Wolle. (Journ. Pharm. Chim. [5.] **4.** 135—38. Aug.)

A. Wagner, Ueber die *Zuverlässigkeit von Heizversuchen.* (Ztschr. anal. Chem. **20.** 483—93. Ende Sept.)

H. Bunte, Erklärung, betreffend die vorstehende Abhandlung von Wagner über die *Zuverlässigkeit von Heizversuchen.* (Ztschr. anal. Chem. **20.** 520—22. Ende Sept.)

G. Fassbender, *Beiträge zur Werthbestimmung von Nahrungs- und Futtermitteln.* Zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanz darin benutzt Vf. das Stutzer'sche Verfahren (**80.** 251 und **81.** 12) in Verbindung mit der ebenfalls von Stutzer angegebenen Methode zur Ermittelung der verdaulichen Proteïnstoffe mittels Einwirkung von saurem Magensafte. (Landw. Vers.-Stat. **27.** 123—30; im Auszuge Rep. anal. Chem. **1.** 254.)

8. Technische Chemie.

Curt Merbach, *Die Anlagen zur Unschädlichmachung des Rauches auf den fiskalischen Hüttenwerken bei Freiberg.* (Oesterr. Ztschr. **29.** 363—65. 9. Juli.)

Emil Pfeiffer, *Neueres über das Stassfurter Salzlager.* (Arch. Pharm. [3.] **19.** 112 bis 119. Ende Aug. Jena.)

De la Tour du Breuil, *Neues Verfahren zur Extraction des Schwefels.* Der Vf. benutzt dazu ein Chlorcalciumbad, welches 66 p. c. Chlorcalcium enthält. Der Apparat besteht aus zwei Trögen, in denen das Mineral mit der siedenden Flüssigkeit behandelt wird. Wenn die Operation in dem einen beendigt ist, so fliesst die Lauge in den anderen Trog, welcher zuvor schon mit dem Minerale gefüllt ist. Während hier der Schwefel schmilzt, was ungefähr 2 Stunden dauert, wird der erste beschwert und von neuem beschickt, so dass die Arbeit keine Unterbrechung erleidet und das Bad niemals abkühlt. Ein Feuerherd reicht für beide Tröge aus und giebt ihnen abwechselnd die nöthige Hitze. Diese Art der Extraction ist sehr billig; die Kosten stellen sich 5 Frank per Tonne. Das Product ist ein fast reiner Schwefel; die Analyse ergab kaum 1 p. m. an erdigen Rückständen und keine Spur Schwefel- oder schweflige Säure.

Die Schmelzung kann das ganze Jahr lang fortgesetzt werden, während nach dem italienischen Gesetze die Calcaroni nur vom 30. Juni bis zum 15. Februar brennen dürfen, da sich aus ihnen grosse Mengen schweflige Säure entwickeln. (C. r. **93.** 456 bis 457. [12.*] Sept.)

E. J. Bevan und **C. F. Cross,** Ueber die *Umwandlung des schwefelsauren Natrons im Natronhydrat.* Die Vff. geben zuerst eine historische Einleitung über die Versuche, welche bis jetzt schon von anderen Chemikern zur Darstellung der Soda aus Glaubersalz ausgeführt worden sind, und berichten dann über ihre eigenen Versuche, aus denen sich folgende Hauptsachen ergeben. Die Grösse der durch die Gleichung $Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaSO_4$ ausgedrückten Zersetzung hängt von der Löslichkeit des $CaSO_4$ ab; wird diese mittels Alkohol vermindert, so kann die Ausbeute bis auf 55 p. c. der theoretischen gesteigert werden. Wie bei unvollständigen Zersetzungen im Allgemeinen, so kommt auch hier die Reactionsdauer in Betracht, weniger die Temperatur, bei welcher sie ausgeführt wird, und die Löslichkeit der zu zersetzenden Stoffe. Ohne merkbaren Einfluss ist die Ruhe oder Bewegung der Flüssigkeit. Bei obigen Versuchen war die Möglichkeit der Rückverwandlung des NaOH in Na_2SO_4 durch die Verdünnung der Flüssigkeiten ausgeschlossen; die oben dargestellten Verhältnisse derselben lassen aber die praktische Anwendung der Zersetzung als aussichtslos erscheinen. (Pol. J. **242.** 137—43. Ende Oct.)

H. Precht, *Versuche über die Darstellung von Kaliumsulfat aus Kaliummagnesiumsulfat.* (Pol. J. **241.** 456—64. Ende Sept. [Juli.] Neu-Stassfurt.)

Th. Schlösing, *Zur Magnesiaindustrie.* Der Vf. stellt Betrachtungen an über die Beseitigung des Ammoniaks und der Phosphorsäure aus den Abfallwässern der Städte durch Magnesia. (C. r. **93.** 156—59, 215—17 und 276—78. [18.*] und [25.*] Juli und [1.*] August.)

H. C. Hahn, Ueber die *Fabrication von Chlormagnesium und Magnesia aus Salzlauge.* (B.- u. H.-Z. **40.** 417—19. 4. Nov. Lansing, Michigan, Nord-Amerika.)

Fr. Stolba, *Schlechter Flussspath als Eisenschädiger im Kuppelofen.* Vf. theilt einen Fall mit, wo in einer Maschinenfabrik ein sonst gutes Gusseisen im Kuppelofen infolge der Anwendung von — wie sich später zeigte — barytreichem Flussspath auffallend verdarb, indem es daraus grosse Mengen Schwefel aufnahm. (Listy chem. **6.** 5. Oct. Prag, Techn. Labor. d. böhm. Technik.)

W. H. Johnson, Ueber den *Einfluss des Wasserstoffgases auf Eisen und Stahl.* Hughes machte die Entdeckung, dass Eisen- und Stahldraht ausserordentlich spröde und brüchig wird, nachdem er kurze Zeit in verdünnte Schwefelsäure getaucht worden. Nach seiner Ansicht rührt diese Sprödigkeit von der Absorption von Wasserstoffgas her. Diese Theorie wird vom Vf. bestätigt, welcher vor Jahren schon die gleiche Beobachtung gemacht haben will. Er führte seine Versuche in grossem Massstabe in einem Eisenwerke aus, wo beträchtliche Mengen Schwefelsäure und Salzsäure zum Abätzen der Oxydhaut von Eisendraht verwendet wurde. Er beobachtete damals schon und veröffentlichte 1875 eine Schrift darüber, dass Eisendraht spröder wird, wenn er einige Minuten in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure getaucht blieb. Er fand auch, dass ein Stück Stahl (mit 0,6 p. c. C) nach halbstündigem Eintauchen in Salzsäure mit einem dunkel gefärbten Bruche brüchig und so spröde wird, dass keinerlei Glühen ihn wieder herstellen kann. (Journ. of the Iron and Steel Institute; Oesterr. Ztschr. **29.** 262. 7. Mai.)

Josef v. Ehrenwerth, Ueber den *derzeitigen Stand des Thomas-Gilchrist-Processes in Oesterreich.* (Oesterr. Ztschr. **29.** 526—31. 1. Oct. [14. Aug.] Leoben.)

A. Ledebur, *Verhalten der Magnesia bei der Schlackenbildung.* Ueber die Rolle, welche die Magnesia in Eisenhohofenschlacken spielt, herrscht noch manches Dunkel. Nach bisherigen Annahmen und Beobachtungen befördert ein Magnesiagehalt bis zu einer gewissen Grenze die Schmelzbarkeit der Kalk-Thonerde-Silicate; über diese Grenze hinaus wird die Schlacke strengflüssiger und es erfolgt ein graphitreiches graues Roheisen, dessen Bildung ausser durch die grössere Strengflüssigkeit der Beschickung noch dadurch begünstigt wird, dass die Magnesia als schwächere Base die Reduction von Silicium aus der Schlacke erleichtert. Ausser für die Schmelzbarkeit der Beschickung kommt aber auch noch das Verhalten der Magnesia zur Entfernung eines Schwefelgehaltes in Rücksicht, und findet man in chemischen Handbüchern die aber der näheren Nachweisung entbehrende Angabe, dass die Affinität des Magnesiums zum Schwefel eine geringere sei, als die des Calciums.

Nach beiden Richtungen hin angestellte Schmelzversuche im Kleinen haben Nachfolgendes ergeben:

Der Schwefelgehalt war im Allgemeinen geringer bei den Roheisenkönigen mit magnesiafreier Schlacke, nur bei Disilicatschlacken ein annähernd gleicher. Umgekehrt wie der Schwefelgehalt der Könige verhielt sich derjenige der Schlacke, er war in den Kalkschlacken grösser, als in den magnesiahaltigen. Der Schwefelgehalt des Roheisens steigt und fällt mit dem Kieselsäuregehalte der Schlacken und ist das Roheisen bei den Magnesiaschlacken des Singulo- und Vierdrittel-Silicates deshalb immer noch ärmer an Schwefel, als dasjenige der Kalkerdeschlacke des Dilicates. Hinsichtlich der Schmelzbarkeit der Schlacke wurde beobachtet, dass, während das Magnesiasingulosilicat noch ziemlich gut schmolz, das Magnesia-Vierdrittelsilicat nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden konnte. Die schwarzgraue Farbe der basischen Magnesiaschlacken stimmte mit der der Thomas'schen Ziegeln überein.

Was das Verhalten des Mangans zum Schwefel im Roheisen betrifft, so weiss man, dass dasselbe dem Eisen Schwefel entzieht und das Mangansulfür weniger im Eisenbade löslich ist, als das Eisensulfür. Aber weniger weiss man über das Verhalten des Schwefels in Schlacken, wenn ausser dem Mangan noch andere Metalle mit starker Verwandtschaft zum Schwefel, wie Calcium und Magnesium, vorkommen, und ist noch nicht entschieden, ob der Schwefel nur an Kalk oder auch an Mangan gebunden ist und vielleicht rührt die blaue Farbe mancher kieselsäurereichen Holzkohlenofenschlacke von einem Gehalte an Schwefelmangan her, da Manganoxydul nicht blau färbt. Beim basischen Bessemerprocesse hat man hinsichtlich des Verhaltens von Mangan und Calcium zum Schwefel die Beobachtung gemacht, dass der Schwefel des Roheisens erst gegen Ende nach fast vollständiger Verbrennung des Kohlenstoffes als Schwefelmetall in die Schlacke geht [illegible] liegt die Vermuthung nahe, dass erst das am Schlusse der Charge zugesetzte Ma[illegible] Schwefel in die Schlacke führt, wobei jedoch nach den in Hörde gemachten [illegible]

nicht ausgeschlossen ist, dass auch schon eine theilweise Entschwefelung vor dem Manganzusatze eintritt. Zur Aufklärung dieses Verhaltens wurden Versuche zur Ermittelung eines Schwefelmangangehaltes neben einem Schwefelcalciumgehalte in Schlacken derart angestellt, dass man die Schlacke im trockenen und salzsäurefreien Chlorstrome stark erhitzt und das flüchtige Manganchlorür neben Chlorschwefel in einer mit salzsäurehaltigem Wasser versehenen Vorlage auffing. Eine Puddelschlacke mit 7,94 Fe_2O_3, 53,04 FeO, 11,22 MnO, 1,06 CaO, 1,92 MgO, 1,26 CaS (mit 0,56 S), 17,42 P_2O_5 und 5,86 SiO_2 gab in der Lösung der verflüchtigten Chloride 1,10 p. c. Mn, entsprechend 0,65 p. c. S, so dass hier der gesammte Schwefelgehalt der Schlacke an Mangan gebunden gewesen zu sein scheint. Eine ähnliche Erfahrung wurde mit einer Schlacke vom Ende des basischen Bessemerprocesses gemacht. Aber die bei diesen Versuchen gemachte Beobachtung, dass der gesammte Eisenoxydulgehalt der Schlacken in Eisenoxyd einestheils und in verflüchtigtes Eisenchlorid anderentheils umgewandelt wurde ($6FeO + 6Cl = 2Fe_2O_3 + Fe_2Cl_6$), liess vermuthen, dass sich auch das anwesende Manganoxydul ähnlich verhalten könne, und hielt dieses Resultat von weiterer Fortsetzung der Versuche ab. Auch könnten durch Einwirkenlassen von Schwefelmangan, Kalkerde und Kohle, um Mn zu erhalten ($MnS + CaO + C = Mn + CaS + CO$), sowie durch Erhitzen von Kalksulfat, Kohle und Mangan, um einen calciumhaltigen König und eine manganhaltige Schlacke zu erzeugen, wegen Strengflüssigkeit der Massen keine beweisenden Resultate erhalten werden. (Ztsch. d. B.- u. H.-V. für Steiermark und Kärnthen; B.- u. H.-Z. **40.** 197—98.)

A. Stelzner und **H. Schulze,** *Umwandlung der Destillationsgefässe der Zinköfen in Zinkspinell und Tridymit.* In Freiberg werden die Muffeln der Zinköfen alle 24 Stunden mit 50 k geröstetem Erze und 25 k Kohle oder Coakes beschickt. Unter der Einwirkung der über 1200° gelegenen Temperatur beginnt alsbald der Reductionsprocess; directe Messungen auf der Muldener Hütte gaben während des Destillationsprocesses etwa 1300°. Das Zink destillirt in die Vorlage über, das gebildete Zinkoxyd sammelt sich in der Vorstecktute, aus deren vorderer Oeffnung ein kleiner Theil Zinkoxyd nach aussen entweicht. Dieser Oeffnung entströmen auch die aus der angefeuchteten Beschickung und aus ihren Kohlen sich entwickelnden Wasserdämpfe, späterhin die bei der Reduction sich bildenden Gase. Diese letzteren bestehen, wie neuerdings F. Fischer durch Analysen der den Röhren und Muffeln der Zinköfen entnommenen Gase nachgewiesen hat, kurz vor Beginn der Destillation aus 15,58 p. c. Kohlensäure, 38,52 p. c. Kohlenoxyd, ferner Methan, Wasserstoff und einer Spur von Stickstoff, dagegen während des Destillationsprocesses aus 92—98 p. c. Kohlenoxyd und kleinen Mengen von Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff. Ein Theil der Dämpfe und Gase geht aber auch durch die Muffelwandungen hindurch. Dies folgt auch daraus, dass sich auf den äusseren Flächen der Muffeln oft emailartige Ueberzüge und wohl auch Krystallgruppen von Zinkoxyd bilden, welches letztere durch die Einwirkung oxydirender Ofengase auf die entweichenden Zinkdämpfe entsteht. Die Zusammensetzung einer derartigen Kruste entsprach der Formel $ZnSiO_3$. Nach etwa 14 tägigem Gebrauche beginnt nun die Thonmasse der Muffeln sich allmälig blau zu färben, so dass sie beim Auswechseln der Muffeln oft tief blau erscheint. Dieses Blauwerden der Zinkmuffeln ist nun nach den Untersuchungen der Vff. in der Bildung blauer Zinkspinelle begründet; die tiefblauen Zinkmuffeln von Freiberg enthielten 19,3 bis 33,5 p. c., die von Bensberg 29,2 bis 32,6 p. c. Zinkspinell folgender Zusammensetzung:

	Freiberg	Bensberg
ZnO	42,60	43,74
FeO	1,12	0,73
Al_2O_3	55,61	55,43
	99,33	99,90.

Die umfassenden Versuche der Vff. geben nun für diese Erscheinung folgende Erklärung. Die porösen Muffeln, welche durch Zusammenfritten eines Gemenges von Thon und Chamottebrocken hergestellt sind, werden 4 bis 6 Wochen lang einer Temperatur von etwa 1300° ausgesetzt, gleichzeitig von Zink- und Wasserdampf, Kohlensäure und -oxyd durchzogen. Obgleich die gefrittete Masse während dieses Vorganges in ihrer Gesammtheit starr bleibt und höchstens — wie dies die in den Chamottebröckchen zur Entwicklung gelangten Blasen beweisen — stellenweise erweicht wird, wandelt sie sich dennoch nahezu vollständig zu einem krystallinischen Gemenge von Zinkspinell und Tridymit um. Ausserdem bilden sich noch geringe Mengen eines im wesentlichen aus Zinksilicat bestehenden Glasflusses, welcher in die Schwindrisse und in die zwischen jenem krystallinischen Gemenge verbleibenden Zwischenräume eindringt und hierbei entweder einen Theil der gebildeten Producte oder die zu ihrer Bildung nothwendigen Elemente auflöst, um sie

bei der schliesslichen Erkaltung in Form von Krystallen wieder abzuscheiden. Die Chamottebröckchen, welche von grösserer Widerstandsfähigkeit als der Thon sind, werden wenigstens an ihren Aussenrändern und an den Wandungen der in ihrer Masse sich bildenden Poren und Canäle, die von Dämpfen durchströmt werden, in Zinkspinell und Tridymit umgewandelt. Die nicht minder widerstandsfähigen Quarzkörnchen, welche dem Thone beigemengt waren, erleiden an ihrer Oberfläche eine molekulare Umlagerung zu Tridymit. Ferner entsteht durch Zusammenschmelzen der Beschickung mit der Masse der Thongefässe Zinksilicat, welches theils auf der Innenseite der letzteren blasige Krusten von krystallinischer Structur bildet, anderentheils in die Muffeln selbst eindringt, um inmitten derselben Krystallansiedlungen zu bilden. (Jahrb. f. B.- u. H.-Wesen im Königr. Sachsen 1881. 9—41; Pol. J. **242.** 53—54. Anf. Oct. Freiberg.)

Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen,

von

Carl v. Than.

(Fortsetzung.)

Das Thermometer im Erhitzungsapparate diente blos dazu, um sich zu überzeugen, dass der innere Raum schon längere Zeit eine völlig constante Temperatur angenommen hatte. Die genaue Bestimmung der Temperatur des erhitzten Silbers, welche das wichtigste Element bei diesen Messungen war, geschah auf folgende Weise. Das grosse Manometer, dessen Einrichtung ich (Wied. Ann. **13.** 93 bis 95) beschrieben habe, ist durch Oeffnung der entsprechenden Hähne in ein Barometer verwandelt worden. Nachdem die ganze Quecksilbersäule in lebhafte Schwingungen versetzt worden war, wurde in dem Momente, wo die Silberkugel in das Calorimeter hineingeworfen war, einer der unteren Hähne geschlossen und so der Stand des Barometers fixirt. Dann wurde die Höhe der Quecksilbersäule, nachdem die Temperatur derselben vor und nach dem Ablesen bestimmt worden, mit allen am angeführten Orte beschriebenen Vorsichtsmassregeln bis auf 0,02 mm genau gemessen. Aus dem reducirten Barometerstande wurde dann die Siedetemperatur des Wassers berechnet. Die calorimetrische Messung der von der Silberkugel abgegebenen Wärmemenge geschah in dem mit dem Thermostaten combinirten Eiscalorimeter genau in derselben Weise, wie früher die der Verbrennungswärme des Knallgases. Alle Wägungen des eingesogenen Quecksilbers, wie auch die bei dem Gange des Calorimeters, sind auf den luftleeren Raum reducirt worden.

Um möglichst genaue Resultate zu erhalten, hat man ausser dem Angeführten hauptsächlich darauf zu achten, dass die Silberkugel möglichst trocken angewendet werde, ferner, dass der Dampfstrom im Erhitzungsapparate continuirlich, aber nicht zu heftig ist, namentlich aber, dass die Kugel mindestens 1—1½ Stunden lang erhitzt werde, und das Hineinwerfen möglichst schnell und ohne Wärmeverlust erfolge. Damit die Silberkugel das Calorimeter beim Hineinwerfen nicht beschädige und nicht ganz auf den Boden desselben zu liegen komme, war in die Eprouvette des Calorimeters eine 3—4 cm hohe Spirale aus starkem Silberdrahte hineingestellt, welche am oberen Ende einen kleinen Korb aus Platindraht trug, in den die Kugel hineinfiel. Zur vollständigen Ausgleichung der Temperatur musste die Silberkugel, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte, mindestens 1½ Stunden lang im Calorimeter verweilen. Alle Rechnungen wurden dreimal revidirt. Die Ergebnisse von sieben gut gelungenen, mit allen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Hier bedeutet t_1 die

Temperatur des Barometers, b_1 den unmittelbar beobachteten, b den auf 0° reducirten Barometerstand, t_{11} die direct am Thermometer beobachtete Temperatur, t die aus dem Barometerstande berechnete Temperatur des Silbers, v und n den Gang des Calorimeters vor und nach dem Versuche, d. h. die Aenderung des Gewichtes der Quecksilbergefässe in Milligrammen pro Minute, wobei + ein Gefrieren, — ein Schmelzen im Calorimeter anzeigt. h_1 bedeutet endlich die gesammte eingesogene Quecksilbermenge, während h die 100 Graden entsprechende Quecksilbermenge in Milligrammen zeigt.

	t_1	b_1	b	t_{11}	t	v	n	h_1	h
I	20,68°	750,88	748,07	99,63°	99,562°	+0,07069	+0,08650	1848,38	1856,512
II	21,57°	749,32	746,49	99,56°	99,500°	+0,12014	+0,12812	1847,68	1856,960
III	20,89°	749,83	747,08	99,59°	99,523°	+0,07123	+0,09267	1843,13	1851,964
IV	21,12°	746,82	744,05	99,48°	99,412°	—0,21453	—0,19092	1844,91	1855,822
V	20,80°	748,34	745,61	99,51°	99,464°	—0,28625	—0,18917	1844,91	1854,852
VI	21,72°	749,05	746,20	99,57°	99,488°	—0,06817	—0,06133	1845,67	1855,170
VII	20,29°	755,70	753,00	99,81°	99,740°	—*	—0,07400	1850,57	1855,394
								Mittel	1855,237

Wie man sieht, beträgt die grösste Abweichung vom Mittel etwa 0,1 p. c. Dieses Resultat zeigt also, dass, wenn die bei den Versuchen verwendete Silbermenge auf 100° erhitzt in das Calorimeter geworfen wird, genau 1855,24 mg Quecksilber eingesogen werden. Bezeichnet man das Gewicht des Silbers mit m und jene Quecksilbermenge in Milligrammen, welche durch die Abkühlung von 1 g Silber um 1° durch das Eiscalorimeter eingesogen werden, mit q', so hat man:

$$q' = \frac{h}{100.m} = \frac{1855,237}{2128,721} = 0,871\,526.$$

Regnault (Ann. Chim. Phys. **73.** 38) bestimmte in 5 gut übereinstimmenden Beobachtungen die spec. Wärme des Silbers mit den Maximalabweichungen von 0,05739 und 0,05685 im Mittel zu $c = 0,05701$. Die äussersten Temperaturgrenzen des Wassercalorimeters waren bei diesen Beobachtungen Regnault's 6,4 und 14°, die mittleren Grenzen aus allen Beobachtungen berechnet 8,5 und 13°. Da die wahre spec. Wärme des Wassers nach den Untersuchungen von Pfaundler und Platter (Pogg. Ann. **141.** 550) in der Nähe von 7° jedenfalls in grösserem Maasse zunimmt als gegen 13°, so wird man nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass die Einheit der obigen Zahl Regnault's die wahre spec. Wärme des Wassers bei etwa 15°C. ist. Diese Temperatur ist aber gerade jene, um welche herum die meisten Messungen mit dem Wassercalorimeter ausgeführt wurden. Der Quotient q'/c giebt also jene Quecksilbermenge in Milligrammen q, welche vom Eiscalorimeter eingesogen werden, wenn man in dieses jene Wärmemenge einführt, welche von 1 g Wasser von 15°C. bei der Abkühlung um 1° abgegeben werden. Diese Quecksilbermenge beträgt:

$$q = \frac{q'}{c} = 15,28725 \text{ mg}.$$

Dieses Gewicht ist also der Quecksilberwerth der gewöhnlichen Wä[...]. Will man daher die Angaben des Eiscalorimeters in jene des Wasserca[...]

* Konnte durch einen Unfall nicht gewogen werden, zur Correction wurde blos [...]

umsetzen, so braucht man nur die in Milligrammen ausgedrückte Quecksilbermenge q, welche vom Eiscalorimeter eingesogen worden ist, mit q zu dividiren, um die entsprechende Anzahl der gewöhnlichen Wärmeeinheiten mit grosser Schärfe zu erhalten. Bei der Umsetzung der Wassercalorien genügt es, dieselben nur mit q zu multipliciren, um jene Quecksilbermenge zu berechnen, welche durch die in gewöhnlichen Wassercalorien ausgedrückte Wassermenge in das Eiscalorimeter eingesogen werden. Bezeichnet man die Anzahl der 15 gradigen Wassercalorien mit k_{15}, so hat man die folgenden einfachen Beziehungen $Q/q = k_{15}$ und $q.k_{15} = Q$ zu dem Zwecke dieser Umsetzung zu benutzen.

Um mich zu überzeugen, ob bei der Bestimmung der Constante q keine wesentlichen Fehler begangen worden sind, habe ich Hrn. Ferd. Molnar, welcher von mir in die Handhabung des Eiscalorimeters vollkommen eingeweiht und mir bei meinen Beobachtungen vielfach behülflich war, veranlasst, unter meiner Aufsicht einige Controlversuche auszuführen. Derselbe bestimmte nach der von mir befolgten Methode in drei Versuchen die spec. Wärme des reinen geschmolzenen Bleies und in zwei Versuchen die spec. Wärme des Wassers. Die Gewichte des eingesogenen Quecksilbers h_1 sind nicht auf den luftleeren Raum reducirt. Die Beobachtungsangaben sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Hier bedeutet g das Gewicht der betreffenden Substanz, auf den luftleeren Raum reducirt, Q den Quecksilberwerth in Milligrammen für die Masseneinheit der Substanz bei der Abkühlung um 1°C. Die übrigen Buchstaben haben die obige Bedeutung.

		g	t_1	b_1	b	t	v	n	h'	Q	Q im Mittel
I	Blei	19,9147	21,30°	753,76	751,77	99,68°	−0,0961	−0,2511	952,90	0,48003	0,48003
II	Blei	19,9020	21,45°	753,92	751,31	99,68°	−0,1780	−0,2652	951,80	0,47978	
III	Blei	19,9020	22,20°	752,52	749,83	99,62°	+0,0109	−0,1345	952,44	0,48030	
IV	Wasser *	1,7018	18,20°	753,06	750,84	99,66°	−0,1520	−0,0726	2614,54	15,4158	15,4163
V	Wasser	1,7018	18,90°	752,96	750,65	99,66°	+0,0113	+0,0667	2613,74	15,4167	

Berechnet man aus den erhaltenen Resultaten die spec. Wärmen nach Q/q in Wassercalorien, so kann man die so erhaltenen Werthe zur Controle mit den von Regnault beobachteten spec. Wärmen vergleichen, wie dies in der folgenden Zusammenstellung dargestellt ist.

	Blei	Wasser
Spec. Wärme im Eiscalorimeter bestimmt	0,031401 M. a. 3 Beob.	1,00844 M. a. 2 Beob.
Spec. Wärme im Wassercalorimeter nach Regn.	0,03140 M. a. 8 Beob.	1,0080 M. a. 2 Beob.
Mittlere Temperaturgrenzen im Wassercalorimeter bei Regnault	11—14°	6,6—15,6°

Wie man sieht, sind die Zahlen nahezu identisch, woraus folgt, dass die obige Bestimmung von q richtig ist. Man kann hiernach die Vergleichung der Angaben

* Das Wasser war in einer dünnen Glasröhre von 0,936 g Gew. enthalten, dessen durch directe Versuche ermittelter Quecksilberwerth 290,22 mg betrug. Da die Gewichte des Wassers und Glases nur bis auf 0,2 mg mit Sicherheit bestimmt waren, so erklärt sich aus diesem Umstande, dass die gefundene Zahl etwas von der durch Schuller und Wartha gefundenen abweicht.

des Eiscalorimeters mit jenen des Wassercalorimeters mit Sicherheit bewerkstelligen.

Es wäre sehr wünschenswerth, die Anomalien in der spec. Wärme des Wassers in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums, die durch die Versuche von PFAUNDLER und PLATTER (POGG. Ann. l. c. 550) angedeutet wurden, sowie die Aenderung der spec. Wärme desselben überhaupt, namentlich aber zwischen den Grenzen, innerhalb welchen (8—20°) die meisten Messungen im Wassercalorimeter ausgeführt wurden, in dem Eiscalorimeter zu studiren. Diese letzte Aufgabe suchte ich beim Beginne der gegenwärtigen Arbeit zu lösen. Allein alle Bemühungen scheiterten an der vollkommenen Unzuverlässigkeit der thermometrischen Messungen bei so schwierigen Beobachtungen. Aus diesem Grunde musste ich die Lösung dieser Aufgabe, welche mehr einem Physiker vom Fach entspricht, aufgeben, und mich mit der oben entwickelten Lösung, welche den praktischen Zwecken übrigens vollkommen entspricht, begnügen. Die zu dem oben angedeuteten Zwecke unternommenen zahlreichen Versuche ergaben im Gegentheile, dass die nach meiner Methode mit Umsicht ausgeführten Messungen im Eiscalorimeter zur genauen Bestimmung der Temperatur wohl mehr geeignet sind, als die besten thermometrischen Temperaturbestimmungen. Ich glaube, es liesse sich auf diese Art endlich eine den Physikern gewiss sehr erwünschte scharfe Methode zur sicheren Bestimmung der Temperatur erreichen.

Aus den bisher mit dem Eiscalorimeter angestellten wenigen Beobachtungen kann die Abhängigkeit der spec. Wärme des Wassers von der Temperatur allgemein nicht festgestellt werden. Doch lässt sich mit Hülfe des obigen Werthes von q und aus dem von SCHULLER und WARTHA bestimmten (WIED. Ann. **2**. 368) Quecksilberwerthe Q der mittleren spec. Wärme des Wassers (zwischen 0—100°) das Verhältniss zwischen diesem mittleren zu dem wahren Werthe bei 15°C. mit Sicherheit wenigstens für diese eine Temperatur ableiten. Durch Vergleichung dieses Verhältnisses mit den bisherigen Angaben lässt sich dann einigermassen ein Schluss auf die mehr oder minder wahrscheinliche Richtigkeit derselben ziehen. Die genannten Herren haben $Q = 15{,}442$ mg gefunden, daher:

Das Verhältniss des mittleren (0—100°) spec. Wärme c_{0-100} des Wassers zu der wahren spec. Wärme c_{15} bei 15°C.		$\frac{c_{0-100}}{c_{15}}$
Nach den Beobachtungen mit dem Eiscalorimeter	$\frac{Q}{q} = \frac{15{,}442}{15{,}28725}$	$=1{,}01012$
Berechnet nach den Formeln	von REGNAULT *	$=1{,}00419$
" " " "	von BOSSCHA **	$=1{,}00767$
" " " "	von WÜLLNER u. MÜNCHHAUSEN ***	$=1{,}00867$
" " " "	von PFAUNDLER u. BAUMGÄRTNER †	$=1{,}01056$

Die letztere Zahl ist, wie man sieht, beinahe identisch mit der ersteren, indem dieselbe nur um 0,04 p. c. grösser ist, während die anderen verhältnissmässig grössere Abweichungen zeigen. Ueberlegt man, dass die grösste Unsicherheit bei den Bestimmungen der spec. Wärme des Wassers hauptsächlich von der Unzuverlässigkeit der thermometrischen Bestimmungen herrührt, von welchen die erste Zahl am wenigsten abhängig ist, so kann man vorläufig annehmen, dass die PFAUNDLER'sche Zahl unter den bisherigen Angaben der Wahrheit am nächsten zu stehen

* Mem. de l'Acad. **21**. 746.

** POGG. Ann. Jubelbd. 557.

*** WIED. Ann. **1**. 592 und **10**. 289.

† MÜLLER-POUILLET, Lehrb. der Physik, bearb. von PFAUNDLER, 8. Aufl. **2**. 319.

kommt. Ich habe dies schon früher (WIED. Ann. **13.** 102) aus anderen Gründen gefolgert.

Endlich lässt sich mit Hülfe der Zahl q auch die latente Schmelzwärme des Wassers l mit Sicherheit in gewöhnlichen Wassercalorien berechnen. Man braucht zu diesem Behufe nur jene Quecksilbermenge Q, welche beim Schmelzen von 1 g Eis in das Eiscalorimeter eingesogen wird, durch den Quecksilberwerth einer 15-gradigen Wassercalorie, d. h. durch q zu dividiren. Man hat also $l = Q/q$, wo $Q = (e' - w')q'$, wenn e' und w' beziehungsweise die spec. Volumina des Eises und des Wassers, q' aber das spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0° bedeuten. Aus den classischen Versuchen von BUNSEN (POGG. Ann. **141.** 7) über das spec. Gewicht des Eises geht nämlich hervor, dass $e' = 1{,}090\,822$, $w' = 1{,}000\,120$. Nach REGNAULT ist $q' = 13{,}596$. Hiernach ist $Q = 1233{,}182$. Den Werth von q habe ich oben zu 15,28725 gefunden, also ist:

$$l = 80{,}667 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Die Wärmemenge also, die zur Verwandlung der Masseneinheit Eis von 0° in flüssiges Wasser von derselben Temperatur erforderlich ist, beträgt in Wärmeeinheiten von 15° ausgedrückt 80,667. Dieser Werth ist eigentlich derselbe, welchen BUNSEN, in anderen Einheiten ausgedrückt, zu 80,025 bestimmt hat. Der Quecksilberwerth der BUNSEN'schen Einheit war nämlich = 15,410. Will man daher seine Zahl mit der oben gefundenen vergleichen, so muss man dieselbe mit dem Verhältnisse der beiden Einheiten multipliciren. In diesem Falle hat man $(15{,}410/15{,}2873) . 80{,}025 = 80{,}667$. Jene Zahl, welche ich früher zum Behufe der Vergleichung der Verbrennungswärme des Wasserstoffes mit den Ergebnissen der Versuche von SCHULLER und WARTHA benutzt habe (WIED. Ann. **13.** 102), ist mit Hülfe der PFAUNDLER'schen Formel für das Verhältniss der mittleren und wahren spec. Wärme des Wassers in etwas anderer Weise abgeleitet worden. Da das Verhältniss nach der Formel PFAUNDLER'S mit dem aus q abgeleiteten übereinstimmt, ist auch die mit Hülfe derselben berechnete latente Schmelzwärme, nämlich 80,702, nur um 0,04 p. c. verschieden.

Der oben gefundene Werth ist nicht unwesentlich grösser, als die nach der Mischungsmethode gefundenen zuverlässigsten Zahlen, nämlich:

nach REGNAULT	79,24	Wärmeeinh.
nach PERSON	80,00	„
nach HESS	80,34	„
nach meinen Beobachtungen . . .	80,667	„

Abgesehen von den Schwierigkeiten der thermometrischen Messungen sind die älteren Zahlen von den bisher nicht gehörig sicher festgestellten spec. Wärmen des Wassers und Eises abhängig, die sonach bei verschiedenen Annahmen verschieden ausfallen mussten. Die von mir abgeleitete Zahl ist von allen diesen Annahmen, sowie auch von einer jeden absoluten thermometrischen Messung* unabhängig, verdient daher mehr Vertrauen als die früheren Werthe. Will man die früher von mir vorgeschlagenen Eiscalorien (l. c. 97) in gewöhnliche, d. h. in Wassercalorien von 15° verwandeln, so braucht man die Anzahl der Eiscalorien natürlich nur mit 80,667 zu multipliciren.

---

* Die thermometrischen Messungen von REGNAULT bei der Bestimmung der spec. Wärme des Silbers, die den Werth von q beeinflussen, sind nur relative, nur einige Grade umfassende Beobachtungen mit einem und demselben Thermometer, die, wie REGNAULT ausdrücklich erwähnt, sehr sorgfältig calibrirt waren und nach seiner Art der Beobachtung gewiss nicht der Unzuverlässigkeit zu zeihen sind.

Nachdem durch die vorhergehende Untersuchung die Vergleichung der Angaben des Eis- und Wassercalorimeters mit Sicherheit ermöglicht ist, hat es für mich das grösste Interesse gehabt, die im Eiscalorimeter von mir bestimmte Verbrennungswärme des Wasserstoffes mit den Resultaten anderer Forscher zu vergleichen. Die bisher in dieser Beziehung angestellten Beobachtungen sind unter drei wesentlich verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführt worden. Man kann dementsprechend diese Versuche in folgende drei verschiedene Gruppen eintheilen. Die Verbrennung geschah nämlich:

1. In vollständig geschlossenen Gefässen bei den Versuchen von Andrews und bei den meinen;

2. in vollständig offenen Gefässen bei den Messungen von J. Thomsen;

3. in unvollkommen geschlossenen Gefässen oder unter abnormen Bedingungen bei den Beobachtungen von Favre und Silbermann, ferner bei denen von Schuller und Wartha, sowie bei den älteren Versuchen.

Will man diese drei Gruppen von Versuchen mit einander vergleichen und die Resultate derselben für die Wissenschaft mit Sicherheit verwerthen, so muss man vor allem bedenken, dass diese wesentlich verschiedenen Bedingungen die Resultate der Beobachtungen auch wesentlich verschieden beeinflussten, sie daher unmittelbar gar nicht mit einander zu vergleichen sind.

Zur Erleichterung dieser Vergleichung müssen wir bei allen Beobachtungen die Anfangs- und die Endzustände, namentlich den Druck und die Temperatur des Knallgases und die Temperatur des gebildeten Wassers auf dieselben Zustände, am besten auf den Druck einer Atmosphäre und auf 0° zu reduciren. Dann muss man bei jeder dieser Gruppen gründlich untersuchen, aus welchen Quellen die bei den verschiedenen Versuchsbedingungen gemessenen Wärmemengen stammen.

Der Satz von der Energieerhaltung enthebt uns dieser Untersuchung in den Fällen 2. und 3. nicht. Denn beide galten bisher als Verbrennungen bei constantem Drucke, die Resultate weichen aber so stark von einander ab, dass man dies einer principiellen Ursache zuschreiben muss, welche nur in der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen gesucht werden kann. Unterlässt man diese Untersuchung und nimmt man a priori an, beide seien bezüglich der von aussen zugeführten Wärmemengen identisch, so setzt man gerade dasjenige voraus, was man eben erst untersuchen will. (Fortsetzung folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 50. **Chemisches** 14. Decemb. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Fred. D. Brown, Ueber *Affinität und Valenz.* Der Vf. stellt ein Raisonnement an, welches ihn dazu führt, den Satz auszusprechen, dass die Valenz der Atome eine unbegrenzte ist und dass in einem Molekül jedes Atom die gleiche Affinität oder Anziehungskraft bewirkt, welche dasselbe im unverbundenen Zustande besitzt. (Chem. News **44**. 195. 21. Oct.)

Alfred Tribe, Ueber eine *neue Methode zur Messung gewisser chemischer Affinitäten.* Wenn ein Metall in ein elektrisches Feld gebracht wird (d. h. in einen Elektrolyten während der Elektrolyse) und der elektrische Strom stark genug ist, um die Radikale der Verwandtschaft des Mediums zu überwinden, so setzt sich das positive Ion an der Seite des Metalles ab, welche die negative Elektricität empfängt, und umgekehrt, das negative Jon auf der positiven Seite. Ist das Metall eine rechtwinklige Platte und so gestellt, dass die Kraftlinien Perpendikel zu seiner Oberfläche sind, so liegt der Punkt der grössten Wirkung in der Mitte der Platte, während sich die Kraft nach den Seiten allmälig verringert und in einer gewissen Entfernung von der Mitte so gering wird, dass sie keine chemische Wirkung mehr äussern kann. Wenn man die Platte aber so in den Elektrolyten taucht, dass die Kraftlinien parallel mit ihren Seiten sind, so befindet sich das Maximum der Wirkung am Ende der Platte und wird nach den centralen Theilen zu immer geringer, bis zu einem Punkte, wo der elektrische Strom keine Wirkung mehr hervorbringt. Dies lässt sich deutlich in den Fällen beobachten, wo durch den elektrischen Strom die Abscheidung einer festen Substanz bewirkt wird. In dieser Stellung kann man die Platte dem elektrischen Strome gegenüber als eine Reihe von Elektrodenpaaren betrachten, von denen dasjenige, bei welchem die Wirkung aufhört, eine zu geringe elektromotorische Kraft besitzt, um den Elektrolyten noch zersetzen zu können. Bei der innigen Beziehung, welche bei der chemischen Affinität und der elektromotorischen Kraft obwaltet, war anzunehmen, dass, wenn bei einer Reihe von Versuchen unter Gleichbleibung aller übrigen Umstände, nur die Affinitätsverhältnisse des Elektrolyten geändert werden, die Grösse des intermediären Zwischenraumes, innerhalb dessen keine Wirkung erfolgt, in dem Maasse zunehmen müsse, je grösser die Kraft ist, die zur Trennung der Jonen gehört. Eine Reihe von Versuchen mit Lösungen von Zinkchlorid-, -bromid und -jodid und Platten von Silber, Kupfer, Eisen und Zink haben gezeigt, dass dieses in der That der Fall ist, indem der intermediäre Zwischenraum beim Chlorid am grössten, beim Bromid kleiner und beim Jodid am kleinsten war. Andere Versuche mit einer Silberplatte und mit Lösungen von Zink- und Kupfersulfat ergaben den grössten Zwischenraum für das erstere Salz. Bei einer dritten Versuchsreihe wurden für denselben Elektrolyten (Zinksulfat) die Metallplatten gewechselt, und es zeigte sich, dass der kleinste Zwischenraum bei der Zinkplatte auftrat und beim Eisen, Kupfer, Silber grösser wurde. Diese Methode bietet ein einfaches Mittel dar, die Verschiedenheit der Affinitäten zu demonstriren, ob sie aber geeignet ist, zu quantitativen Bestimmungen zu dienen, müssen erst weitere Versuche zeigen. In manchen Fällen treten secundäre Wirkungen ein, so

dass der intermediäre Zwischenraum der ursprünglichen elektromotorischen Kraft + oder — einer anderen Kraft entspricht. (Chem. N. **44.** 185. 14. Oct. [Aug.] Dulwich College.)

3. Anorganische Chemie.

R. A. Berry, *Bariumnitrat, zusammenkrystallisirt mit Strontiumnitrat.* Als Vf. Wasser mit beiden Nitraten sättigte, einen wohl ausgebildeten Krystall von Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2, 4H_2O$, hineinbrachte und die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum bei 0° verdampfen liess, so wuchs der Krystall und die Analyse ergab eine isomorphe Mischung beider Salze nach der Formel $R(NO_3)_2, 4H_2O$. (Chem. N. **44.** 190. 14. Oct. Univ. of Virginia.)

S. Porcher, *Darstellung von reinem amorphen Kohlenstoffe.* Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass der amorphe Kohlenstoff, wie man ihn durch trockne Destillation oder unvollkommene Verbrennung von organischen Substanzen erhält, immer gewisse Mengen Wasserstoff, Sauerstoff und auch Stickstoff zurückbehält, welche Elemente selbst durch die höchste Temperatur nicht ganz ausgetrieben werden können. Ob diese Elemente durch chemische Verbindung oder durch Flächenanziehung zurückgehalten werden, ist noch eine Frage. In der Absicht, zur Erörterung derselben beizutragen, versuchte Vf., Kohlenstoff aus solchen Substanzen darzustellen, welche jene Elemente nicht enthalten, derselbe sollte dann der atmosphärischen Luft ausgesetzt und wieder erhitzt werden, worauf man dann das Product auf Gegenwart der genannten drei Elemente zu prüfen haben würde. Diese Versuche sind noch nicht zu Ende geführt und es wird zunächst nur über die Darstellung des Kohlenstoffes berichtet. Dieselbe geschah durch Leiten von dampfförmigem Kohlenstofftetrachlorid über metallisches, von allem anhängenden Petroleum befreiten Natrium, welches in einer Röhre von strengflüssigem Glase erhitzt war; selbstverständlich war zuvor alle Luft ausgetrieben worden. Um das Glas zu schützen, legte man eine Schicht gut ausgeglühten Kalk unter das Metall. Trotz dieser Vorsicht entwich einiges Metall und setzte sich an der Oberfläche des Glases an, wodurch das Product durch Kiesel verunreinigt wurde. Bei einem späteren Versuche wurde die Glasröhre mit Kupferfolie ausgekleidet. Die auf diese Weise erhaltene Kohle ergab bei der Elementaranalyse absolut kein Wasser. (Chem. N. **44.** 202—3. 21. October Univ. of Virginia.)

W. H. Seamon, Ueber *Jodammoniumjodid.* Die Verbindung $N(H_3J)J$, welche identisch mit der von Guthrie (1863) beschriebenen ist, erhielt Vf. durch Einwirkung von trocknem Ammoniumgas auf Jod. (Chem. N. **44.** 188—89. 14. Oct. Univ. of Virginia.)

W. H. Echols, Ueber die *Temperatur der Bildung und Zersetzung des Quecksilberoxydes.* Unter Anwendung der Methode von Carnelly (Vergleichung der Schmelzpunkte verschiedener Salze) findet Vf., dass das Quecksilberoxyd sich zwischen der Schmelztemperatur des Jodzinks und Chlorsilbers (446—451°) bildet und zwischen der des Jodnatriums und Jodkaliums (628—634°) zersetzt. (Chem. N. **44.** 189. 14. Oct. Univ. of Virginia.)

T. L. Phipson, *Weitere Mittheilungen über das Actinium.* Das Metall kann aus ammoniakalischer Lösung leicht durch Magnesium gefällt werden, wobei unter Erwärmung reichliche Mengen Wasserstoff entwickelt werden. Durch Zink wird es weder aus neutraler, noch aus alkalischer oder saurer Lösung gefällt. Es bildet einen hellgrauen Niederschlag, welcher durch Compression silberweiss und äusserst glänzend wird. Es oxydirt sich langsam in gewöhnlichem Wasser und Salzlösungen, kann aber unter Alkohol aufbewahrt werden. Das einzige Mittel zur Trennung des Actiniumoxydes vom Zinkoxyd ist das kaustische Natron, doch ist Vf. noch nicht völlig sicher, ob das von ihm untersuchte Metall trotz fünfmaliger Behandlung in der Siedehitze völlig frei von Zink war. Deshalb unterlässt er es noch, die Reactionen und Salze zu beschreiben und erwähnt nur, dass das Sulfat in schönen Oktaëdern krystallisirt. Das Sulfid oxydirt sich in wasserhaltigem Zustande an der Luft und besitzt dann die Eigenschaft, das Eisenoxydul aus dem Sulfat zu fällen. Die Einwirkung des Lichtes auf das partiell oxydirte Sulfid geht bei Gegenwart von Pyrogallussäure, Ferrosulfat oder gelbem Schwefelammonium rascher von statten. (Chem. N. **44.** 191. 14. Oct. Univ. of Virginia.)

4. Organische Chemie.

Damoiseau, *Directe Erzeugung von Chloroform und Bromoform.* Wenn man ein Gemisch von Chlor und Chlormethyl durch eine mit thierischer Kohle angefüllte und auf 250—350° erhitzte Röhre streichen lässt, so vereinigen sich beide leicht zu Chloroform, das nur noch von anhängender Salzsäure durch Waschen mit Wasser befreit zu werden

braucht. Auf analoge Weise entsteht aus Brom und Brommethyl Bromoform. (Ztshcr. d. Oesterr. Apoth.-Vereins 1881. 270.)

E. J. Bevan und **C. F. Cross,** Ueber *Cellulose und Kohle.* Bei ihrer Untersuchung über die Constitution der Jutefaser unterwarfen die Vff. dieselbe der Einwirkung von Schwefelsäure in der Absicht, das Kohlehydrat in Dextrin und aromatische Verbindungen umzuwandeln. Die Faser wurde durch die Säure bei gewöhnlicher Temperatur zu einer dicken Flüssigkeit gelöst, welche beim Verdünnen einen Niederschlag von aromatischen Körpern gab; doch löste sich derselbe beim Auswaschen wieder auf, in dem Maasse, als der Säuregehalt abnahm. Durch Erwärmen der dickflüssigen Lösung auf 60—70° schied sich eine reichliche Menge einer schwarzen Substanz aus, und als man nun Wasser hinzusetzte und filtrirte, so erhielt man ein farbloses Filtrat, aus welcher die ganze Fasersubstanz anscheinend entfernt war. Diese schwarze Masse wurde durch Chlor in ein hellgelbes, in Alkohol vollkommen lösliches Substitutionsproduct verwandelt, welches keinen freien Kohlenstoff enthielt. Da die schwarze Masse offenbar aus der Cellulose entstanden war, stellten die Vff. weitere Versuche an. Mit einer Säure von 1,6 spec. Gew. erhielt man eine dickflüssige Lösung, welche bei 70—80° ihre Farbe aus Gelb in Dunkelbraun änderte. Hierauf erfolgte unter Aufbrausen eine reichliche Bildung von Essigsäure und die Abscheidung einer schwarzen schwammigen Substanz, welche man sogleich mit Wasser auswusch. Nach dem Trocknen bei 100° gewann dieselbe ganz das Aussehen von gewöhnlicher Kohle. Drei Analysen ergaben im Mittel die Zusammensetzung 63,9 C, 4,29 H und 31,80 O. Durch Anwendung von stärkerer Säure und rascheres Erhitzen wurden kohlenstoffreiche Producte erhalten, welche zugleich eine dichtere Sructur besassen. Eines derselben enthielt 68,5 C und 4,04 H (Lignit enthielt 68 C und 5,8 H). Dasselbe schwammige Product wird durch Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und bei Gegenwart von Wasser leicht in ein orangegelbes Substitutionsproduct umgewandelt, welches genau dem gleicht, welches man durch directe Einwirkung auf die Faser erhält, es riecht nach Tetrachlorchinon und ist in Alkalien mit dunkelbraunrother Farbe löslich. Auch die dichteren Producte geben ein ähnliches Derivat, verlangen aber die Einwirkung von $KClO_3$ und HCl bei 70°. Die Analyse der letzteren ergab im Mittel 63,58 C, 2,70 H und 25,58 Cl (berechnet für die Formel $C_{20}H_{16}Cl_4O_{10}$: 43,01 C, 2,86 H und 25,4 Cl. Vergleicht man diesen Körper mit denjenigen, welche die Vff. aus Jute und Espardogras erhalten haben ($C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ resp. $C_{22}H_{23}Cl_4O_{10}$), so lässt sich eine Analogie nicht verkennen. Da hier durch die Einwirkung von Schwefelsäure das Kohlehydrat in Körper von aromatischer Structur umgewandelt ist, welche übrigens direct aus der Faser selbst erhalten werden können, so fragt es sich, ob eine ähnliche Umwandlung auch in der lebenden Pflanze beim Uebergang der Cellulose in Lignin stattfindet. Als die Vff. im Sinne dieser Hypothese einige Versuche anstellten, so fanden sie, dass die Reaction der Schwefelsäure auf Dextrin eine zerstörende ist. Die Bestimmungen der schwarzen Substanz ergaben die procentischen Mengen 35,1, 34,8 und 34,3. Berücksichtigt man den höheren Kohlenstoffgehalt dieses Productes, so enthält dasselbe ungefähr die Hälfte des Kohlenstoffs der ursprünglichen Substanz, während die andere Hälfte als Kohlensäure, Essigsäure etc. ausgetreten ist. Andererseits steht in Fasern, welche zur Verholzung neigen, der Procentgehalt an Cellulose immer zu dem Lignin im umgekehrten Verhältniss, und die mikroskopische Verfolgung des Verholzungsprocesses führt zu dem Schluss, dass derselbe das Resultat einer inneren Modification der Zellwände und nicht das einer Infiltrirung fremder Substanzen in das Innere der Zelle ist. In der Jute existirt offenbar ein intermediärer Körper zwischen diesen beiden Gruppen, welcher durch eine besondere Behandlung in Cellulose übergehen kann, aber bei dem gewöhnlichen Process der Cellulosebestimmung durch Oxydation in humose Producte umgewandelt wird, deshalb ergiebt die Methode der Vff. zur Cellulosebestimmung (Chlorirung und darauf folgende Behandlung mit Säuren und Alkalien) einen Mehrgehalt von Cellulose, der bis auf 2—5 p. c. steigen kann. Bei ihren Untersuchungen über die Hippursäure beim Verdauungsprocesse der Herbivoren kommen Meissner und Shepard (1866) zu der Annahme eines besonderen Körpers im Futter (Heu), der einen Benzolrest enthält, dessen Entfernung das Verschwinden der Hippursäure im Harn bedingt. Diesen Körper betrachteten die Genannten als eine besondere Form der Cellulose; die Vff. halten ihn auf Grund ihrer eigenen Untersuchungen des Heus für identisch mit dem in der Bastfaser enthaltenen aromatischen Körper und hieraus ergiebt sich ein Wahrscheinlichkeitsgrund für die obige Annahme, dass die Cellulose in der lebenden Zelle in aromatische Producte übergeht, sowie für die Existenz eines intermediären Productes. Die Entartung der Jutefaser ist nach den Vff. das Resultat einer eigenthümlichen Gährung, welche eintritt, wenn die Faser in feuchtem Zustand liegen bleibt. Diese Entartung besteht in einer Zerstörung der Cellulose (20—30 p. c.) und der Bildung einer adstringirenden, löslichen, aromatischen Substanz, welche der Tanningruppe angehört. Wenn man dies mit der Homogenität der Jutefaser und mit dem Factum, dass die Cellulose und die aromatischen Körper, in welche

sie sich zerlegt, auf das innigste mit einander verbunden sind, so wird die Annahme einer geschlossenen Structur fast unvermeidlich. Die ganze Chemie der adstringirenden Substanzen, ihre Association mit Kohlehydraten, ihre Bildung aus normalen Pflanzenbestandtheilen (pathologische Tannine) und die seit längerer Zeit geltende, wenngleich neuerlich bestrittene Auffassung der Gerbsäure als ein Glykosid der Gallussäure, alle diese Thatsachen zeigen die innigen Beziehungen dieser Körper mit den Kohlehydraten.

Die Vff. kommen schliesslich auf Grund verschiedener Erwägungen zu der Ansicht, dass Cellulose, Lignin, Braunkohle, Cannelkohle und Anthracit Glieder einer grossen Reihe von Verbindungen sind, welche unter dem Einfluss schwer zu erforschender und unmöglich zu reproducirender Bedingungen sich bilden. (Chem. N. **44.** 185—186. 14. Oct.).

Arnaud, Ueber *ein neues Alkaloïd der Chinarinde* Die ersten Alkaloïde, welche aus der Chinarinde in reinem Zustande gewonnen wurden, waren das Cinchonin und das Chinin, von PELLETIER und CAVENTOU im Jahre 1820 dargestellt. Später extrahirten andere Chemiker das Chinidin, isomer mit dem Chinin, und das Cinchonidin, isomer mit dem Cinchonin. PELLETIER und CORRIOL stellten das Aricin dar, und HESSE bestätigte in seinen neuen Untersuchungen die Existenz und Zusammensetzung dieser Base. Im Jahre 1872 entdeckte HESSE das Chinamin und eine Isomeres desselben, das Conchinamin. WILLM und CAVENTOU erhielten durch Oxydation des Cinchonins mit Permanganat das Hydrocinchonin, welches sich von dem Cinchonin durch ein + von 2H unterscheidet. Dieselbe Zusammensetzung hat die neue Base, welche den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung bildet, unterscheidet sich aber in ihren physikalischen, als auch chemischen Eigenschaften von dem Hydrocinchonin. Vf. schlägt den Namen *Cinchonamin* vor, um dadurch an ihre Beziehung zu dem Cinchonin und dem Chinamin zu erinnern.

Die Base wurde in einer sehr dichten dunkelbraunen Rinde aus der Provinz Santander (Columbien) gefunden, welche in ihrem Aeusseren wesentlich von denen abwich, die man in der Regel aus jenen Gegenden bezieht, Das Cinchonamin existirt in der Rinde zugleich mit dem Cinchonin. Ihr Alkaloïdgehalt beträgt 0,8—1 p. c. Cinchonin und 0,2 p. c. Cinchonamin. Um das Alkaloïd zu extrahiren, wird die Rinde mit Kalkmilch behandelt, das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet, mit heissem starkem Alkohol erschöpft, dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit überschüssiger verdünnter Salzsäure aufgenommen. Das Chlorhydrat des Cinchonamins, welches in der Kälte wenig löslich ist, scheidet sich krystallinisch ab, während das Chlorhydrat des Cinchonins in Lösung bleibt. Hierdurch wird die Trennung beider Basen ermöglicht. Das Cinchonamin ist in kaltem Wasser unlöslich, krystallisirt aus seiner siedenden alkoholischen Lösung in farblosen, glänzenden, wasserfreien Prismen und aus seiner heissen, ätherischen Lösung oder auch nach der freiwilligen Verdunstung derselben in feinen Nadeln; 1 Theil löst sich in 100 Theilen Aether (spec. Gew. 0,720) bei 17° und in 31,6 Theilen 90procentigen Alkohol bei der gleichen Temperatur. Es schmilzt unter 195° und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden amorphen Masse. Seine alkoholische Lösung bläut rothes Lackmuspapier und dreht das polarisirte Licht nach rechts $[\alpha]_D = +117{,}9^0$. Die Lösungen seiner Salze werden durch Kali und Ammoniak gefällt. Es neutralisirt die Säuren vollständig und giebt Salze, die im Allgemeinen wenig löslich sind; der Geschmack ist schwach bitter, und die sauren Lösungen der Salze fluoresciren nicht. Das Chlorhydrat $C_{19}H_{24}N_2O, HCl + H_2O$ krystallisirt sehr leicht in Prismen oder prismatischen Tafeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in durch Salzsäure angesäuertem Wasser. Das Chloroplatinat $2(C_{19}H_{24}N_2O, HCl) PtCl_4$ ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver und wird erhalten durch Fällung eines Cinchonaminsalzes in saurer Lösung durch einen Ueberschuss von Platinchlorid; es ist fast unlöslich in reinem und angesäuertem Wasser. Das bei 100° getrocknete Sulfat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2SO_4H_2$ ist sehr löslich in Wasser, krystallisirt gut aus Alkohol und bleibt beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung als harzige, amorphe Masse zurück. Das Nitrat ist ein in verdünnter Salpetersäure fast unlöslicher krystallinischer Niederschlag; das Jodhydrat und Acetat sind sehr wenig löslich in kaltem Wasser und ebenfalls krystallinisch. Das Sulfat in saurer Lösung ist rechtsdrehend, allein weit weniger, als das freie Alkaloïd: $[\alpha]_D = +45{,}5^0$ bei 16°. Die Resultate der Elementaranalysen des Cinchonamins und seiner Salze stimmen sowohl mit der Formel $C_{19}H_{24}N_2O$ als auch mit der anderen $C_{20}H_{26}N_2O$ überein. Wenn man für das Cinchonin die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ annimmt, so muss die des Cinchonamins $C_{19}H_{24}N_2O$ sein, denn es geht durch vergleichende Analysen hervor, dass beide Basen nur durch 2 Atome Wasserstoff differiren. (C. r. **93.** 593—95. [17*.] Oct.).

5. Physiologische, medicinische und pharmaceutische Chemie.

H. Precht, *Die Bedeutung der Kalisalze in der Landwirthschaft.* Lösliche Phosphorsäure, gebundener Stickstoff und Kalisalze nehmen die hervorragendste Stelle unter den

künstlichen Düngemitteln der Landwirthschaft ein; sie bilden einen nothwendigen Bestandtheil der Pflanzennährstoffe und geben bei gemeinschaftlicher Anwendung den grössten Nutzeffect. An der Wahrheit dieser Worte wird von Seiten der Agriculturchemiker und der intelligenten Landwirthe nicht mehr gezweifelt, und daher dürfen auch die Kalisalze bei einer Besprechung der künstlichen Düngemittel nicht ausgeschlossen werden.

Die ersten Versuche über die Anwendung der Kalisalze als Pflanzennährstoff datiren vom Anfange der 60er Jahre aus der Zeit der Eröffnung der Stassfurter Kalisalzbergwerke. Die Mahnungen bezüglich des betriebenen Raubbaues, welches Justus von Liebig an die rübenbautreibenden Landwirthe richtete, vermehrten die auf Kalisalze gesetzten Erwartungen, und es wurde den Stassfurter Fabricaten nicht schwer, schon frühzeitig ein bedeutendes Absatzgebiet in der Landwirthschaft zu erobern. Von den angestellten exacten Düngungsversuchen gaben viele günstige oder wenigstens befriedigende Resultate, welche dann zu einer erfolgreichen Reclame grosse Verbreitung fanden. In anderen Fällen konnte bei der Anwendung von Kalisalzen kein Vortheil constatirt werden; es wurde im Gegentheil häufig ein Zurückgehen der Ernte, sowohl in der Quantität als auch in der Qualität beobachtet, und die natürliche Folge — eine Geringschätzung und Verachtung der Kalisalze — blieb nicht aus. Die Landwirthe zögerten alsbald mit grösseren Bestellungen, zumal der Preis für die kalihaltigen Präparate in den 60er Jahren sehr hoch stand, und die Zunahme der Production entsprach daher nicht den anfangs gehegten Erwartungen.

Das Fehlschlagen von Düngungsversuchen oder wenigstens die Constatirung einer ungenügenden Wirkung dürfte fast in allen Fällen auf eine falsche und namentlich einseitige Anwendung der Kalisalze zurückzuführen sein, und erscheint es daher angebracht, einige allgemein gültige Regeln über die Düngung mit Kalisalzen zu geben; zuvor ist jedoch eine Beschreibung der in Stassfurt gewonnenen Producte nothwendig.

Die von den chemischen Fabriken gelieferten Düngesalze bestehen aus Abfallproducten, welche bei der Chlorkaliumfabrication gewonnen und durch Calciniren und Mahlen zum Versandt geeignet gemacht werden. Dieselben enthalten zum grössten Theil Chlorkalium, Magnesiumsulfat, Chlornatrium und Chlormagnesium und kommen unter verschiedener Bezeichnung, hauptsächlich unter dem Namen: „rohe schwefelsaure Kali-Magnesia“ mit einem Gehalte von 24 bis 28 p. c. Kaliumsulfat in den Handel. Die kalireicheren Producte, als z. B. 50procentiges Kalium-Magnesiumsulfat, werden durch Vermischen von roher schwefelsaurer Kali-Magnesia mit Chlorkalium hergestellt; es ist der Kaligehalt in denselben meistens als Chlorkalium und nicht als Kaliumsulfat enthalten. Ausserdem liefern die chemischen Fabriken Chlorkalium in verschiedenen Graden der Reinheit, welches speciell zu Düngezwecken bestimmt ist. Das Rohproduct der Chlorkaliumfabrication — der Carnallit —, welcher im natürlichen Zustande durchschnittlich 16 p. c. Chlorkalium enthält, findet als Düngesalz eine untergeordnete Anwendung, da dieses Salzgemisch wegen des hohen Chlormagnesiumgehalts sehr hygroskopisch ist und im gemahlenen Zustande durch Wasseraufnahme sehr bald zu einer festen Masse verkittet wird. Dagegen fördern die Kalisalzbergwerke nächst dem Carnallit hauptsächlich Kaïnit, dasjenige Mineral, welches im natürlichen Zustande die hervorragendste Verbreitung in der Landwirthschaft gefunden hat.

Der Kaïnit, ein aus Carnallit und Kieserit gebildetes, secundäres Mineral, kommt an den am höchsten liegenden Punkten des Kalisalzlagers vor und bildet das Ausgehende dieser wichtigen Gebirgsschicht. Im Jahre 1865 wurde derselbe im Anhaltinischen Bergwerke zu Leopoldshall zuerst gefunden und durch die Eröffnung neuer Bergwerke seine grosse Verbreitung im ganzen Salzlager nachgewiesen. Im natürlichen Zustande ist der Kaïnit mit Steinsalz innig durchwachsen, und das von den Bergwerken gelieferte Mahlgut ist daher stets ein Gemisch beider Mineralien, in welchem ein Minimalgehalt von 23 p. c. Kaliumsulfat garantirt wird. Die durchschnittliche Zusammensetzung von gemahlenem Kaïnit, welcher in den 3 letzten Jahren im Salzbergwerke Neu-Stassfurt gewonnen wurde, wird durch folgende Zahlen documentirt:

Kaliumsulfat	25,02 p. c.
Magnesiumsulfat	17,21 „
Chlormagnesium	13,71 „
Chlornatrium	28,53 „
Wasser	14,25 „
Gyps und Thon	1,28 „
	100,00 p. c.

Der gemahlene Kaïnit ist in der Regel von weisser Farbe, trocken anzufühlen, wenig hygroskopisch und entspricht bezüglich der mechanischen Beschaffenheit allen gewünschten

Anforderungen. Die Verwendung desselben in der Landwirthschaft ist von Jahr zu Jahr — abgesehen von den kleinen Schwankungen — gestiegen, namentlich von der Zeit an, als dieses Mineral in mehreren Bergwerken aufgeschlossen und in grossen Quantitäten in den Handel gebracht wurde. Die Gesammtproduction von gemahlenem Kaïnit der drei Werke: Herzoglich-Anhaltinisches Salzbergwerk zu Leopoldshall, Königl. Salzbergwerk zu Stassfurt und Salzbergwerk Neu-Stassfurt bei Stassfurt betrug

im Jahre 1865 . .	24 287 Ctr.		im Jahre 1877 . .	766 118 Ctr.
„ „ 1870 . .	370 645 „		„ „ 1878 . .	649 400 „
„ „ 1875 . .	476 379 „		„ „ 1879 . .	986 546 „
„ „ 1876 . .	355 531 „		„ „ 1880 . .	2 002 142 „

Die ausserordentliche Zunahme der Kaïnitförderung hat allerdings eine Abnahme der Fabrication von Düngesalzen aus dem Carnallit im Gefolge, da den Fabricaten eine erfolgreiche Concurrenz mit den billigen Naturproducten nicht möglich ist. Die Production von Düngesalzen in den Chlorkaliumfabriken betrug 1870 544 000 Ctr., dagegen wird jetzt der Carnallit vorzugsweise auf Chlorkalium verarbeitet, welches neben der industriellen Verwendung auch in der Landwirthschaft in bedeutenden Quantitäten Abnahme findet. Auch in der Düngesalzfabrication kann von einem Fortschritte berichtet werden, da es in neuester Zeit gelungen ist, durch eine rationelle Fabricationsmethode aus dem Kaïnit reines Kalium-Magnesiumsulfat darzustellen, welches bei einem garantirten Gehalte von 48 p. c. Kaliumsulfat nur 3 p. c. Chlor enthält, während die aus Carnallit hergestellten Producte mehr oder weniger stark chlorhaltig sind und den Namen „Kalium-Magnesiumsulfat" nicht verdienen. Der in den früheren Jahren von den landwirthschaftlichen Versuchsstationen häufig gerügte Mangel an Garantie eines bestimmten Kaligehalts beim Ankauf von Stassfurter Düngesalzen dürfte jetzt als beseitigt zu erachten sein, da sowohl die Düngesalze in der Fabrication als auch der Kaïnit bei dem Mahlen stets auf ihren Gehalt an Kaliumsulfat untersucht werden; namentlich ist bei der fast gleichmässigen Zusammensetzung des letzteren eine Versendung desselben mit weniger als 23 p. c. Kaliumsulfat wohl vollständig ausgeschlossen.

In den mitgetheilten Zahlen über die Zunahme der Kaïnitförderung ist ein Beweis von der grossen Bedeutung der Kalisalzlager für die Landwirthschaft zu erblicken, und schon aus diesem Grunde liegt es im Interesse eines jeden Landwirthes, durch Versuche zu entscheiden, ob unter den gegebenen Verhältnissen durch Verwendung von Kalidüngesalzen eine Vermehrung der Ernteerträge erzielt werden kann.

Die häufig beobachtete ungünstige Wirkung der Kalisalzdüngung wurde zuerst von J. Lehmann in dem nachtheiligen Einflusse des Chlormagnesiums auf die Vegetation unserer Culturpflanzen zu erklären versucht, eine Ansicht die bald allgemeine Verbreitung fand und schliesslich, ohne dafür einen bestimmten Beweis zu liefern, als selbstverständlich betrachtet wurde. Es ist nun das Verdienst von Fittbogen, Maercker und Wagner, dieser irrigen Ansicht entgegengetreten zu sein und sie widerlegt zu haben. Zunächst wurde nachgewiesen, dass Chlormagnesium in geringer Quantität in der Ackererde verbreitet, keinen nachtheiligen Einfluss auf die Vegetation ausübt, da dieses Salz durch den Kalkgehalt des Erdbodens zersetzt und das gebildete Chlorkalcium durch die lösende Wirkung des Wassers in die für Pflanzenwurzeln unzugänglichen Erdschichten geführt wird, während die Kaliverbindungen in der Ackerkrume absorbirt bleiben. Eine andere häufig besprochene Frage: „Ist das Kalium als Chlorcalium oder als Kaliumsulfat zum Düngen am besten geeignet?" lässt sich nicht in allgemein gültiger Form beantworten. Soviel steht indess fest, dass die Chlorverbindungen in den meisten Fällen mehr nützlich als schädlich wirken, denn das Chlor spielt bei dem Wachsthum dsr Pflanzen ebenfalls eine bedeutungsvolle Rolle. Einige Culturpflanzen sind dagegen für Chlorverbindungen sehr empfindlich, so dass in diesen Fällen die Anwendung von chlorfreiem Kalium-Magnesiumsulfat vortheilhaft erscheint.

Die ausführlichsten Mittheilungen über die Anwendung von Kalisalzen sind von Maercker in dem im vorigen Jahre verfasten Werke: „Die Kalisalze und ihre Anwendung in der Landwirthschaft" zusammengestellt, und in demselben alle exact angestellten Versuche verzeichnet, von denen die meisten ein günstiges Resultat aufweisen. Besonders macht Maerkler darauf aufmerksam, dass der Ertrag immer im Verhältnisse zur Quantität desjenigen Nährstoffes steht, von welchem sich die relativ geringste Menge zur Aufnahme darbietet. Fehlt es in einem Boden an löslicher Phosphorsäure und an Kali, von der ersteren jedoch in relativ grösserer Menge, so wird eine Kalidüngung erfolglos sein. Andererseits kann man von der alleinigen Anwendung des Superphosphats nicht den gewünschten Erfolg erwarten, da zu einer intensiven Entwickelung der Pflanze ebenfalls die löslichen Kalisalze fehlen; deshalb lässt sich nur dann ein günstiges Resultat erzielen,

wenn eine Combination von löslicher Phosphorsäure, Chilisalpeter und Kalisalzen dem Boden in der richtigen Mischung zugeführt wird.

Dieses Mischungsverhältniss festzustellen, muss im Allgemeinen dem praktischen Landwirthe durch Düngungsversuche selbst überlassen bleiben, denn nicht jeder Boden bedarf einer gleichen Zufuhr an Kalidüngesalzen. Mancher Thonboden, welcher aus Verwitterungsproducten von kalihaltigen Gesteinen (Granit, Porphyr u. s. w.) hervorgegangen ist, kann eine Kalidüngung vollständig entbehren; ist dieselbe trotzdem von Vortheil, so beruht solches häufig auf einer indirecten d. h. aufschliessenden Wirkung der Kalisalze.

Von der hervorragendsten Bedeutung ist die Kalidüngung auf Moorboden und leichtem Sandboden, denn nur durch die gleichzeitige Düngung mit Phosphorsäure und Kalisalzen ist dem Rittergutsbesitzer Rimpau auf Cunrau gelungen, die nach seinem Namen benannte Moordammcultur mit grossem Erfolge einzuführen, welche in der kurzen Zeit ihres Bestehens eine weite Verbreitung gefunden hat. Die Erfahrung bei der Moordammcultur hat ausserdem gelehrt, dass die geringhaltigen Kalisalze (vorzugsweise Kaïnit) relativ erfolgreicher wirken als die reinen Salze; daher darf man annehmen, dass die dem Kalisalze beigemengten Natrium- und Magnesiumverbindungen theils durch bessere Vertheilung und theils durch indirecte Wirkung zum Nutzen gelangen. Allgemein gültige Recepte über die Anwendung von Kalidüngesalzen lassen sich auf einem beschränkten Raum schwer zusammenstellen, und ich muss mich daher mit einigen kurzen Notizen begnügen. Die Kalisalze dürfen in nicht zu grossen Mengen dem Boden auf einmal zugeführt werden; 2 bis 3 Ctr. Kaïnit neben $1^1/_2$ Ctr. Superphosphat pro Morgen = 8 bis 12 Ctr., resp. 6 Ctr. pro Hectar ist als eine geeignete Quantität zu bezeichnen. Während mit Superphosphat und Salpeter vorzugsweise im Frühjahr gedüngt wird, so muss für Kaïnit die Herbstdüngung empfohlen werden, damit die vom Erdboden nicht absorbirten Natrium- und Magnesiumsalze während der Wintermonate in den Untergrund geführt und somit aus dem Bereich der jungen Pflanzenwurzeln entfernt werden. (Hannov. Land- und Forstwirthschaftl. Ztg. **34.** 149—51. 22. Juni. Stassfurt).

6. Mineralogische und geologische Chemie.

Edward Divers, Ueber den *Natronalaun von Japan.* Ein Vorkommen dieses Minerales in der Provinz Idzumo in der Präfectur Shimane, Japan, nicht weit von der Küste, wurde vom Vf. analysirt, woraus sich die gewöhnliche Formel der Alaune, $Al_2O_3,N_2O, 4SO_3 + 24H_2O$, ergab. (Chem. N. **44.** 218. 4. Nov.)

Daubrée, Ueber *krystallisirten Kupferglanz (Cupreïn),* entstanden aus alten Medaillen in der Umgegend von Flines-les-Raches (Dep. du Nord). Nicht weit von dem Orte Flines-les-Raches im Canton Douai befindet sich ein kleiner See von etwa 300 m Durchmesser mit völlig klarem Wasser, in welchem sich zahlreiche Medaillen aus alter Zeit versenkt finden. Die meisten derselben sind aus Bronce, einige aus Gold. Eine grosse Zahl derselben ist an der Oberfläche mit einer krystallinischen Schicht bedeckt, welche eine Dicke von 2 mm hat und an der äusseren Oberfläche gelb, im Inneren krystallinisch schwarz, metallisch glänzend erscheint. Der centrale Theil besteht aus einer blätterigen Substanz, in der man hier und da kleine schwarze, hexagonale, metallisch glänzende Krystalle findet, die unter dem Mikroskop die charakteristischen Formen des Kupferglanzes zeigen. Die Substanz aber bildet auch kleine glänzende Blättchen und andere mit glatter Oberfläche, von denen einige lebhaft grün sind. Im Röhrchen erhitzt, giebt die krystallinische Substanz ein sehr geringes Sublimat von Schwefel, welcher jedenfalls von einer geringen Beimengung von Pyrit herrührt. Nach einer Untersuchung von Damour ist sie frei von Zinn und Zink. Die äussere Substanz bildet hexagonale Tafeln, abgestumpft durch Pyramidenflächen mit dem Winkel von 127° zur Basis; sie sind parallel zur Basis spaltbar. Nach diesem letzteren Kennzeichen scheint sie mit der von Breithaupt *Cupreïn* genannten Varietät des Kupferglanzes übereinzustimmen. Die von dem Vf. untersuchten Medaillen befanden sich in einem schwarzbraunen Gefässe zugleich mit zahlreichen Muscheln.

Das Wasser des Sees wurde von Carnot mit folgenden Resultaten untersucht:

Fester Rückstand per Liter	0,2500 g	Kalk	0,0035 g
Kohlensäure	0,1024	Chloralkalien	Spuren
Kalk	0,1176	Schwefelwasserstoff und Sulfide	—
Magnesia	Spuren	Organische Substanzen	0,0400
Schwefelsäure	0,0050		0,2685 g.

Hiernach ist das Wasser frei von Schwefelwasserstoff und Sulfiden. Es enthält nur Sul-

… nicht

… man erzielt

… geeignet erwiesen.

… hol. Der Bildung

… steuern, indem man

… allgemeinen Be-

merkungen giebt Vf. eine Anweisung zur Ausführung der Probe, um die grösste Genauigkeit zu erzielen. In Bezug hierauf ist auf das Original zu verweisen. (Oesterr. Ztschr. **29.** 485—87. 10. Sept.)

Oscar Hausamann, *Zur Eschka'schen Quecksilberprobe.* Der vorstehende Artikel von Zdrahal veranlasste den Vf. zu einer diese Bestimmungsmethode betreffenden Bemerkung, zu dem Zwecke, derselben über die Schwierigkeit der vollständigen Oxydation bei Behandlung von sehr bituminösen Erzen oder Fabricationszwischenproducten hinweg zu helfen. Zdrahal sagt: Enthalten die Probesubstanzen sehr viel Bitumen, wie z. B. Stupp, so reicht das Oxydationsmittel nicht hin, die vollständige Zersetzung zu bewirken, und der Quecksilberspiegel überzieht sich mit einer öligen, grünlichgelben Schicht; in diesem Falle muss man sich das Abspülen gefallen lassen" etc. Es ist somit in derartigen Fällen ungenügender Verbrennung der organischen Substanzen die Probe in ihrer jetzigen Weise für die Praxis mangelhaft und höchst wahrscheinlich auch ziemlich ungenau, und dürfte ein energischeres Oxydationsmittel, als Mennige es ist, z. B. das chromsaure Blei, ($PbCrO_4$), zweckdienlicher sein.

Die Gründe, die dem Vf. veranlassen, den Gebrauch des Bleichromates vorzuschlagen, liegen in der Thatsache, dass dieses viel mehr Sauerstoff abzugeben vermag, als die Mennige. Während die Mennige bei höherer Temperatur durch reducirende Körper in Bleioxyd und Sauerstoff ($Pb_3O_4 = 3PbO + O$) zerfällt, was einer Abgabe von 2,4 p. c. Sauerstoff gleichkommt, spaltet sich das chromsaure Blei in der Hitze in ein Gemenge von basisch chromsaurem Blei und einer Verbindung von Bleioxyd mit Chromoxyd:

$$(4PbCrO_4 = PbCr_2O_4.2PbCrO_4.PbO)$$

unter Verlust von etwa 4 p. c. Sauerstoff. Im Wasserstoffstrome werden sogar 12 p. c. Sauerstoff frei und organische Substanzen werden durch den Sauerstoff des Bleichromates vollständig oxydirt. Diese Verbindung findet deshalb vielfache Anwendung in der Elementaranalyse, besonders zur Verbrennung kohlenstoffreicher Körper, und solche sind in den Idrianer Erzen enthalten — es sei nur des Idrialins erwähnt. Die oxydirende Wirkung des chromsauren Bleies wird übrigens durch Zusatz von $^1/_{10}$ seines Gewichtes an nach dem Schmelzen gepulverten sauren, chromsauren Kalis bedeutend erhöht.

Aus diesem geht wohl ziemlich sicher hervor, dass die Einführung des chromsauren Bleies in die Analyse der Quecksilbererze, wie z. B. der Branderze, des Idrialits, dann der Stuppe, deren richtige Kenntniss ihres Metallgehaltes für die Fabrication von entschiedener Wichtigkeit ist, dem Gebrauche der Mennige vorzuziehen wäre, es sollte denn auffällig ein Temperaturgrad nöthig sein, der die complete Condensation der Quecksilberdämpfe am Golddeckel unmöglich machen würde. (Oesterr. Ztschr. **29.** 561. 22. Oct.)

P. Casamajor, *Correctionstafel für Saccharimeterproben durch Inversion.* Für eine Lösung von reinem Zucker, welcher 100 nach rechts dreht, ist die Drehung nach der Inversion 44 nach links oder —44, wenn die Beobachtung bei 0° gemacht wird. Für jeden Grad über 0 wird die Ablenkung um einen halben Grad geringer auf der negativen Scala. Nennen wir die Temperatur t, so wird das Gesetz der Ablenkung nach der Inversion $-\left(44-\frac{t}{2}\right)$ ausgedrückt, bei 10° beträgt demnach die Ablenkung 139, bei 20° 134 etc. Ist D die Saccharimeterangabe vor der Inversion und D' nach der Inversion, so ist $D + D'$ die algebraische Differenz, und für eine Lösung von reinem Zucker mit $D = 100$ wird

$$D + D' = 144 - \frac{t}{2}.$$

Ergiebt die directe Probe nicht 100 und nennt man die correcte Probe Δ, so hat man

$$\frac{\Delta}{D+D'} = \frac{100}{144-\frac{t}{2}},$$

woraus sich ergiebt:

$$\Delta = (D+D')\left(\frac{100}{144-\frac{t}{2}}\right).$$

Berechnet man den Werth der zweiten Klammer für jeden einzelnen Thermometergrad, so erhält man eine Tabelle, welche die Factoren angiebt, mit denen man die Differenz vor und nach der Inversion zu multipliciren hat, um das wahre Resultat zu erhalten. Für 10—40° berechnet sich folgende Tabelle:

Temperatur	Factor	Temperatur	Factor	Temperatur	Factor	Temperatur	Factor
10°	0,719	18	0,740	26	0,763	34	0,787
11	0,722	19	0,743	27	0,766	35	0,790
12	0,724	20	0,746	28	0,768	36	0,793
13	0,727	21	0,749	29	0,771	37	0,796
14	0,730	22	0,752	30	0,774	38	0,800
15	0,732	23	0,754	31	0,777	39	0,803
16	0,735	24	0,757	32	0,780	40	9,806
17	0,738	25	0,760	33	0,784		

Hat also eine Zuckerprobe vor der Inversion 90 und nach der Inversion —27 gegeben, und beträgt die Beobachtungstemperatur 25°, dann ist $D + D' = 117$. Multiplicirt man diese Zahl mit dem für 25° berechneten Factor, so erhält man 88,9 als das richtige Resultat. (Chem. N. **44.** 219. 4. Nov.)

C. Hope, *Analyse der Natronseifen.* Die vom Vf. in der philosophischen Gesellschaft zu Glasgow vor kurzem mitgetheilte Methode zur quantitativen Bestimmung der in Natronseifen enthaltenen Substanzen wird wie folgt ausgeführt: 1. Zur Bestimmung des Wassers schneidet man die Seife in ganz feine Scheiben und trocknet 5 Gr. im Wasserbade; eine Nacht ist dazu gewöhnlich ausreichend. Am Morgen wägt man, lockert die Seife mittels einer Nadel gut auf und trocknet, bis das Gewicht constant bleibt. 2. Zur Fettsäure-Bestimmung werden 5 g Seife in Gestalt kleiner Stangen in einen Scheidetrichter von 120 ccm Inhalt gebracht und mit 50 ccm Wasser von ca. 38° C. übergossen. Alsdann setzt man so viel Essigsäure, als zur Zersetzung der Seife nöthig ist, und endlich 50 ccm Aether hinzu. Man rührt nun bis zur völligen Auflösung der Seife um und überlässt die Flüssigkeit dann der Ruhe. Die im Aether gelösten Fettsäuren bilden die über dem, die Natronsalze enthaltenden Wasser, stehende Schicht. Nach vollständigem Absetzen zieht man die wässerige Lösung vorsichtig ab und wäscht mit warmem Wasser von 38° C. die ätherische Lösung so lange, bis das Waschwasser neutral reagirt. Das Abziehen der Waschwässer muss äusserst vorsichtig und nach längerer Ruhe der Flüssigkeit geschehen, um ein Mitfliessen von kleinen Partien Fettsäure in die Waschwässer zu vermeiden. Die ätherische Lösung bringt man nun in ein tarirtes Becherglas von 150 ccm Inhalt, spült den Trichter mit Aether aus, erwärmt auf dem Wasserbade, bis aller Aether abgedampft ist, kühlt ab und wägt. 3. Um den Gesammtgehalt an Alkalien festzustellen, löst man 3,1 g Seife in einer 500 ccm-Flasche in heissem Wasser, fügt 50 ccm Normalschwefelsäure hinzu und füllt bis zur Marke auf. 100 ccm von der so erhaltenen, aber filtrirten Flüssigkeit titrirt man mit Normal-Natronlauge unter Anwendung von Lackmus als Indicator. 4. Die so erhaltene neutrale Lösung versetzt man, behufs Bestimmung des Chlornatriums, mit gelbem chromsauren Kali und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung. 5. 3,1 g fein zertheilte Seife löst man in absolutem Alkohol, filtrirt so schnell als möglich und wäscht mit kochendem Alkohol. Das Filtrat titrirt man mit $^1/_{10}$-Normalsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Auf diese Weise erhält man den Gehalt an freiem Alkali, wovon gewöhnlich nur Spuren vorhanden sind. 6. Das an Kohlensäure und Kieselsäure gebundene Natron bestimmt man durch Behandeln des in Alkohol unlöslichen Rückstandes mit heissem Wasser, Einleiten von Kohlensäure, um geringe Spuren von Kalk zu fällen, tüchtiges Kochen, Filtriren und endliches Titriren mit $^1/_{10}$-Normalsäure, wobei wieder Lackmus als Indicator dient. 7. Zur Bestimmung des kohlensauren Natrons, getrennt vom kieselsauren, löst man 5 g Seife in rectificirtem Alkohol, wäscht wie oben und löst den Rückstand in Wasser. Die das kohlensaure und kieselsaure Natron enthaltende Flüssigkeit wird in eine mit zwei U-Röhren versehene Flasche gefüllt. Die U-Röhren enthalten eine Barythydratlösung. Beim Zersetzen mit verdünnter Säure und darauffolgendem längeren Kochen entweicht die an Natron gebundene Kohlensäure und tritt in die U-förmigen Röhren, wo sie unter Bildung von kohlensaurem Baryt absorbirt wird. Letzterer wird so schnell als möglich abfiltrirt, das überschüssige Barythydrat durch Auswaschen entfernt und aus dem Niederschlage der Baryt, resp. die Kohlensäure ermittelt. 8. 10 g Seife, in Wasser gelöst, werden mit Salzsäure zersetzt, die Fettsäuren abfiltrirt, im Filtrat die Schwefelsäure auf die bekannte Weise durch Fällen mit Chlorbarium bestimmt und als an Natron gebunden in Rechnung gebracht. 9. Den Gehalt an Kieselerde erfährt man durch Erhitzen und Glühen der Seife, Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure, Verdampfen zur Trockne, wiederholtes Behandeln mit Salzsäure und Trennen der unlöslichen Kieselerde durch Filtration.

10. Eisen, Kalk etc. bestimmt man, indem man das Filtrat von der Kieselsäure nach bekannten analytischen Methoden weiter behandelt. (Chem. N. **43.** 219. Chem. Ztg. 1881. 363).

Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen,

von

CARL V. THAN.

(Fortsetzung.)

Wenn dies nun in allen Fällen klar gestellt worden ist, können wir im Sinne des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die Beziehungen zwischen den Aenderungen der Energie und den beobachteten Wärmemengen in Gleichungen ausdrücken, welche den Zusammenhang zwischen den einzelnen Versuchsgruppen deutlich darstellen, eine eigentliche Vergleichung derselben erst ermöglichen und eine Auffindung der Ursachen der Abweichung durch Prüfung mit Hülfe des Satzes von der Energieerhaltung gestatten.

Die bequemste Form des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie ist zu unserem Zwecke die folgende:

(a) $$Q = A(\Delta J + \Delta F + S),$$

worin Q die bei den einzelnen Versuchen entstandene und im Calorimeter gemessene Wärmemenge, A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, d. i. $^1/_{424}$ ist. ΔJ drückt die Grösse der Aenderung der inneren Energie, ΔF die Aenderung der Energie der fortschreitenden Bewegung aus*. Die Summe dieser beiden $\Delta J + \Delta F$ stellt also in den zu betrachtenden Fällen die Aenderung der totalen Energie des Systemes dar. S bedeutet endlich die Summe der Arbeiten der Reactionskräfte des Systemes, in welchem Falle natürlich die Summe der Arbeiten der äusseren, normal auf die Oberfläche des Systemes wirkenden Kräfte $= -S$ vorausgesetzt wird. Der Satz wird also, auf unsere Fälle angewendet, folgendermassen lauten:

Die von dem verbrennenden Knallgase an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge ist äquivalent der Aenderung seiner totalen Energie, vermehrt um den Betrag der äusseren Arbeit, welche durch die Reactionskräfte des brennenden Knallgases gegen die äusseren Druckkräfte geleistet wurde.

1. Dies vorausgeschickt, untersuchen wir jetzt den ersten und einfachsten Fall, wo das Knallgas in vollkommen geschlossenen Gefässen verbrennt. Da hier eine fortschreitende Bewegung des Systemes undenkbar, und in dem vollkommen geschlossenen Gefässe nur eine zum Schwerpunkte relative Bewegung möglich, ist $\Delta F = 0$. Ebenso ist das Spiel der äusseren Kräfte vollkommen ausgeschlossen, daher ist in der Gleichung (a) auch $S = 0$. Wenn wir zur Charakterisirung der Versuchsbedingung die dem Calorimeter abgegebene Wärmemenge Q, da diese durch die Verbrennung bei constantem Volum entstand, mit E_v bezeichnen, haben wir nach der Substitution in (a):

(1) $$E_v = A\Delta J.$$

* Die kinetische Energie des absoluten, d. h. der nicht zum Schwerpunkte des Systems relativen Bewegung. Es ist darunter dasjenige zu verstehen, was E. VERDET (Theor. méc. de la chaleur 1. 18) mit dem Ausdruck „énergie actuelle de mouvement sensible" bezeichnet.

Es rührt daher in diesem Falle die gesammte an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge nur von der Aenderung der inneren Energie ΔJ her.

2. Damit wir die mechanischen Vorgänge bei der Verbrennung des Knallgases in einem vollkommen offenen Gefässe, wie dies bei den Versuchen von Jul. Thomsen der Fall war, richtig beurtheilen können, müssen wir die einzelnen Vorgänge näher in Betracht ziehen. Denken wir uns mit Hülfe der Fig. 26 Tafel V, dass zwei Volumina Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff in den beiden Gasometern H und O durch die leichten Kolben h' und o', die ohne Reibung beweglich gedacht werden, eingeschlossen sind. Der Druck der beiden Gase soll der einer Atmosphäre $= P$, die Summe der Volumina $= V$ sein. Bei den Versuchen Thomsen's (Pogg. Ann. **148.** 368) sind durch die Röhren h und o Wasserstoff- und Sauerstoffgas unter dem Drucke der äusseren Atmosphäre, zufolge des Ueberdruckes einer kleinen Flüssigkeitssäule, welche in der Figur etwa durch das Gewicht der beiden Kolben dargestellt wird, in die Verbrennungskammer k hineingeleitet. Die Kammer war unter das Wasser des Calorimeters c getaucht. Diese Verbrennungskammer communicirte durch das offene Rohr N mit der äusseren Atmosphäre und war zur Zurückhaltung der entweichenden Wasserdämpfe aussen mit einem offenen gewogenen Chlorcalciumrohre verbunden. Denken wir nun, dass in der schon vorher mit Wasserstoff gefüllten Verbrennungskammer der Sauerstoff angezündet und sodann die oben bezeichnete Wärme der beiden Gase hineingeleitet wird. In dem Momente, in welchem die beiden Gase in der Flamme zusammentreffen, verbinden sie sich zu Wasserdampf von hoher Temperatur, welcher in der geräumigen Kammer (500 ccm) aufsteigt und die Flamme frei lässt. Durch Vermittelung der Röhre N und der die Flamme umgebenden permanenten Gase, welche dieselbe auch durchdringen, ist die Flamme dem äusseren Drucke allseitig und direct unterworfen, daher findet hierbei innerhalb der Flamme eine Volumverminderung von $^1/_3$, im Verlaufe der ganzen Verbrennung also eine Verminderung von $^1/_3\ V$ statt. Die durch die Reactionskräfte des brennenden Knallgases gegenüber dem äusseren Drucke P zufolge der Contraction verrichtete Arbeit ist daher $^1/_3\ PV$. Der gebildete Wasserdampf von hoher Temperatur kühlt sich dann ab und bald darauf geht die Condensation desselben vor sich. Die hierbei durch die Reactionskräfte des Wasserdampfes gegen den äusseren Druck der Atmosphäre verrichtete Arbeit beträgt $^2/_3\ PV$, sonst findet hier keine äussere Arbeit statt. Mochte die Condensation des Wasserdampfes bei höherer oder niedrigerer Temperatur stattfinden, so konnten bei den Versuchen Thomsen's die einströmenden Gase keine wahrnehmbare Geschwindigkeit erlangen. Da nämlich dem Drucke $+P$ der einströmenden Gase während der ganzen Dauer der Verbrennung der negative, aber vollkommen gleiche Druck der Flamme und der äusseren Luft $-P$ entgegenwirkte, konnte eine Energie der fortschreitenden (oder wahrnehmbaren) Bewegung, wenn wir von dem verschwindend kleinen Ueberdrucke der geringen Wassersäule absehen, nicht zu Stande kommen. Daher ist F und $\Delta F = 0$. Man kann also in diesem Falle die gesammte äussere Arbeit durch das Product aus dem Drucke und dem verschwundenen Volum des Knallgases darstellen.

Die Aenderung der inneren Energie ist bei dem beschriebenen Vorgange gleich dem unter (1) angeführten, da der Voraussetzung gemäss der Anfangs- und Endzustand dieselben sind. Stellen wir alle mechanischen Veränderungen, welche die dem Calorimeter abgegebene Gesammtwärme E_p' bei dem Thomsen'schen Versuchen beeinflussen, übersichtlich zusammen, so haben wir:

a. die an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge . . . . . $Q = E'_p$
b. die Aenderung der inneren Energie . . . . $= \Delta J$
c. die Aenderung der Energie der fortschreitenden Bewegung $\Delta F = 0$
d. die bei der Verbrennung geleistete äussere Arbeit

$$S = \frac{1}{3} PV + \frac{2}{3} PV = PV.$$

Nach der Substitution in der Gleichung (a) verwandelt sich diese in:

$$E'_p = A(\Delta J + PV). \tag{2}$$

Diese Gleichung drückt aus, dass bei den Versuchen THOMSEN's die an das Calorimeter abgegebene Wärmememenge äquivalent ist der Aenderung der inneren Energie, vermehrt um die Arbeit, welche die Reactionskräfte des Knallgases gegen den äusseren Druck verrichtet haben.

3. Gehen wir endlich zur Betrachtung der dritten Versuchsreihe über, so wollen wir die Versuche von SCHULLER und WARTHA (WIED. Ann. **2**. 372—74), denen übrigens jene von FAVRE und SILBERMANN ganz analog sind, mit dem Vorhergehenden vergleichen. Die Versuchsbedingungen waren bei diesen Beobachtungen, obwohl scheinbar ähnlich, in zwei Punkten wesentlich verschieden von denen, die bei dem Vorhergehenden in Betracht kamen. Erstens war das Rohr N während der Verbrennung geschlossen, zweitens war die Verbrennungskammer sehr klein und die Temperatur des Calorimeters sehr niedrig, nämlich 0°. Die beiden Röhren h und o des Apparates von SCHULLER und WARTHA (Fig. 26 Taf. V) denken wir uns wieder mit den beiden Gasometern wie früher verbunden und das einströmende Sauerstoffgas angezündet. Der in der Flamme gebildete Wasserdampf steigt in die Höhe, er wird aber durch die Nähe der nullgradigen Wände der sehr kleinen Verbrennungskammer von etwa 4,5 ccm ausserordentlich rasch auf die Nähe von 0° abgekühlt. Der Dampf wird zufolge dessen schwerer als das Wasserstoffgas und strömt an den eiskalten Wänden der Kammer abwärts, so dass sehr bald eine Wasserdampfatmosphäre rings um die ganze Flamme gebildet wird. Im Inneren der Flamme wird fortwährend heisser Wasserdampf erzeugt, während oben und seitlich dieser Dampf unausgesetzt sehr rasch abgekühlt wird.

Hierdurch stellt sich ein eigenthümlicher Gleichgewichtszustand ein, dessen Wesen darin besteht, dass im Innern der Flammenatmosphäre warmer Wasserdampf enthalten ist, welcher von einer sehr bedeutend abgekühlten Wasserdampfschicht umgeben ist. Die beiden Gase sind durch diese, den äusseren Druck dämpfende und hemmende Atmosphäre von einander getrennt. Der Wasserstoff kann nur durch Diffusion zu dem einströmenden Sauerstoffe gelangen. Da aber von diesem wieder nur so viel einströmt, als zu Wasser verbrennen kann, verzögert sich die Verbrennung ausserordentlich. Diese Verzögerung wird schon dadurch wahrscheinlich, dass bei den Versuchen von SCHULLER und WARTHA zur Bildung von 1,37 g Wasser durchschnittlich $2\frac{3}{4}$ Stunden erforderlich waren. Zufolge dessen findet die Abkühlung des Wasserdampfes relativ noch energischer statt, das schliessliche Resultat davon ist, dass die Flamme in einer Atmosphäre von Wasserdampf mit an den äusseren Schichten sehr niedriger Spannung eingeschlossen ist. Die Flamme ist unmittelbar nicht durch permanente Gase umgeben, wie bei dem Versuche von THOMSEN, denn obwohl Wasserstoff und Sauerstoff eingeleitet werden, verbinden sich dieselben, sobald sie durch Diffusion in die Flammenatmosphäre gelangen, augenblicklich zu Wasserdampf und hören auf, permanente Gase zu sein. Infolge dessen dehnt sich die Flamme stark aus und kühlt sich zugleich bedeutend ab.

Diesen Umständen ist es zuzuschreiben, dass die Flamme durch diese Atmosphäre gewissermassen für den äusseren Druck abgesperrt ist, gerade so, als wenn die bei-

den Gase durch eine poröse Thonzelle von einander getrennt wären. Denn der äussere Druck kann nur die geringe Spannung der äussersten abgekühlten Wasserdampfschicht überwinden, die fortwährend neu erzeugt wird. Die Fortpflanzung des Druckes bis zu der Flamme, wo die eigentliche chemische Verbindung stattfindet, ist vollständig gehemmt.

Demzufolge kann keine Contraction, sondern wegen der chemischen Vereinigung der beiden Gase zu Wasserdampf nur eine Abnahme der Spannung, ähnlich wie in einem verschlossenen Gefässe, eintreten. Die Arbeit der Contraction, die bei dem THOMSEN'schen Versuche $^1/_3 PV$ betrug, wird hier $= 0$ sein. Dass der Druck in der Flammenatmosphäre ein sehr geringer war, beweist am sichersten folgende Aeusserung von SCHULLER und WARTHA (l. c. 373 2. Anm.): „Ausser dem kleinen inneren Flammenkerne war noch eine grosse kugelförmige, rein blaue Flamme sichtbar, welche scheinbar von so geringer Temperatur war, dass selbst die hineinragenden feinen Platindrähtchen nicht in's Glühen geriethen". Die Flamme bildet bei diesem Versuche ein wirkliches Manometer. Die Ausdehnung und Abkühlung derselben beweisen auf das entschiedenste, dass der Druck in der Flamme gegen den äusseren Druck verschwindend klein war.

Untersuchen wir nun näher, welchen Einfluss diese Versuchsbedingungen auf die übrigen Antheile der in der Verbrennungskammer durch äussere Einwirkungen erzeugten Wärme ausgeübt haben. Da die beiden einströmenden Gase, deren Druck um einige Millimeter höher als der einer Atmosphäre war*, durch die oben charakterisirte Dampfatmosphäre von einander getrennt waren, musste die Condensation des Dampfes nothwendig in der äussersten kältesten Schicht, also jedenfalls bei niederer Temperatur, stattfinden. Bei dieser niederen Temperatur konnte die Tension des Wasserdampfes offenbar nur wenige Millimeter betragen. Bei der geringen Spannung des sich condensirenden Wasserdampfes sind auch die Reactionskräfte desselben gering, sie üben also nur auf einen geringen Bruchtheil der gesammten äusseren Druckkraft ihre Reaction aus. Während dieser Condensation wird die äussere Arbeit $^2/_3 PV$ verrichtet**.

Gesetzt, der gesammte Druck der einströmenden Gase betrage $P + p$ und die Condensation soll bei t^0 vor sich gehen, bei welcher der entgegengesetzte Druck des gesättigten Wasserdampfes der Grösse nach ebenfalls p ist, so strömen die Gase offenbar mit der Druckdifferenz P in die Flammenatmosphäre gerade so ein, als wenn sie mit dem Drucke P in einen luftleeren Raum einströmen würden. Aus der lebendigen Kraft dieser Bewegung entsteht eine Wärmemenge, deren Arbeitsäquivalent $= PV$ ist. Es entsteht nämlich hierdurch eine Energie der fortschreitenden (oder Diffusions)-Bewegung F, und da schliesslich die Geschwindigkeit in dem ruhenden Wasser $= 0$ wird, so ist die Aenderung dieser Energie $= F$. Das Arbeitsäquivalent dieser Energieänderung ist aber, wie ich früher gezeigt habe (WIED. Ann. **13.** 99), da die Druckdifferenz P, das Volum der einströmenden Gase V ist, gleich PV, also ist $\Delta F = PV$. Die Ursache dessen, weshalb hier diese Energie der fortschreitenden Bewegung zu Stande kommt, ist hauptsächlich der

* Im Mittel war bei den vier zur Berechnung des mittleren Resultates benutzten Versuchen nach den Angaben der Herren SCHULLER und WARTHA der Druck der einströmenden Gase $= 767{,}5$ mm. Da aber der Druck bei den einzelnen Versuchen und ausserdem auch der Druck des Wasserstoffs wegen der verschiedenen Höhe der beiden Gasometer von dem des Sauerstoffs etwas verschieden war, lässt sich der mittlere Druck nicht genau ermitteln.

** Diese Arbeit ist dem Werthe nach, wenn man die Condensation bei 0^0 vor sich gehend denkt, sehr nahe $= 0{,}98\ p \,.\, u$, wo p den der Tension des Wasserdampfes entsprechenden Druck auf 1 qm Oberfläche, u aber die Differenz der spec. Volumina des gesättigten Wasserdampfes und des flüssigen Wassers bei derselben Temperatur bedeuten.

Wirkung der kühlen Dampfatmosphäre zuzuschreiben, wodurch die Druckcomponente $-P$, welche bei den Versuchen THOMSEN's die Entstehung der genannten Bewegungsenergie und der entsprechenden Wärmemenge verhinderte, vollständig ausgeschlossen war *.

Von hochachtbarer Seite aufmerksam gemacht, sah ich, dass meine oben bezüglich der dritten Versuchsgruppe angeführten Betrachtungen zu einem Missverständnisse Anlass geben könnten, was ich tief bedauern würde. Um dies zu verhindern, mögen vorläufig folgende, den ursprünglichen Text ergänzende Zeilen beigefügt werden.

„Durch die Analyse der einzelnen Vorgänge stellt sich also heraus, dass im betrachteten Falle, die durch äussere Einflüsse erzeugten Wärmemengen im Ganzen $APV + {}^2/_3\,APV$ sind. Da die äussere Energie des Systemes hier wie unter 2. nur PV beträgt, so muss man, wenn die geschilderten Vorgänge wirklich stattgefunden haben, im Sinne des Satzes von der Energieerhaltung annehmen: dass die der Wärmemenge ${}^2/_3\,APV$ entsprechende Energiemenge aus einer ausserhalb des Systemes liegenden Quelle herrührt. Diese Quelle kann nur die Wärme der Umgebung sein. Die erwähnte Wärmemenge wurde zufolge der abnormen Bedingungen, gerade durch die einströmenden Gase dem Calorimeter zugeführt. Da die bedeutende Druckdifferenz kaum zu bezweifeln ist und die geschilderten Vorgänge dann nur Consequenzen derselben sind, müssen wir die unter solchen Bedingungen ausgeführten Versuche als principiell abweichend bezeichnen. In diesem Sinne

---

* Dass, in dem Falle diese Gomponente — P fehlt, wirklich durch das blosse Einströmen der Gase, die am angeführten Orte abgeleitete Wärmemenge APV entsteht, kann ich ausser der theoretischen selbstverständlichen Ableitung auch noch durch eine directe Messung bestätigen, die ich bei meinem noch im Jahre 1878 ausgeführten Versuche über die Verbrennungswärme des Knallgases bei niederem Drucke gelegentlich gemacht habe. Es mag dieser Versuch, den ich sonst nicht zu veröffentlichen gedachte, mitgetheilt werden. Ein Glasgefäss, dessen Hahn (wie Wied. Ann. **13.** Taf. I, Fig. 2) von aussen zu reguliren war, stand durch einen im Eisschranke auf 0° gekühlten grösseren Behälter mit der Röhre n (Fig. 1 l. c.) in Verbindung. Das Gefäss wurde, während es sich im Eiscalorimeter befand, mit der GEISSLER'schen Pumpe möglichst luftleer gemacht. Der Hahn wurde sodann geschlossen, und nachdem sich die Abkühlung im Calorimeter ausgeglichen hatte, wurde der Gang des Calorimeters $v = +0{,}02512$ genau gemessen. Während dieser Zeit wurde der ganze, an der erwähnten Stelle abgebildete Apparat bis auf das im Calorimeter befindliche luftleere Gefäss mit Knallgas von einer halben Atmosphäre Druck gefüllt. Nun wurde der Hahn des Gefässes ein wenig geöffnet, so dass an dem kleinen Schwefelsäuremanometer β eben eine geringe Hin- und Herbewegung der Flüssigkeit sichtbar war. Das grosse Manometer o wurde fortwährend beobachtet und durch häufige Unterbrechung des electrolysirenden Stromes das Knallgas in dem Maasse entwickelt, dass der äussere Druck fortwährend genau eine halbe Atmosphäre war. Eine halbe Stunde nach Beendigung des Einströmens wurde der Enddruck am Manometer genau festgestellt, welcher (P), auf 0° reducirt, $= 379{,}84$ mm betrug. Darauf wurde die eingesogene Quecksilbermenge $h = 18{,}618$ mg und der Gang des Calorimeters $n = +0{,}02779$ bestimmt. Die Dauer des Versuches war 190′, daher die gesammte während des Einstömens eingesogene Quecksilbermenge $H = 23{,}645$ mg. Diese entsprechen $H/q = 1{,}5467$ gewöhnlichen Wärmeeinheiten. Das Volum des luftleeren Gefässes war $V = 127{,}428$ ccm. Berechnet man nach der Formel $Q = PV/E$ das Wärmeäquivalent der Arbeit PV mit $E = 424$, so findet man 1,5521, während $E = 425$, das von vielen Forschern angenommen wird, 1,5484 W.-E. giebt, welche Zahl mit der beobachteten nahezu identisch ist. Dieser Versuch zeigt, welche Genauigkeit mit der verbesserten eiscalorimetrischen Methode zu erreichen ist. Eigentlich diente diese Messung als Vorversuch zur genauen Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme. Man hat nämlich $E = PV/Q$. Da hierbei gar keine thermometrische Messung nothwendig ist, wird diese Bestimmung sicherer als alle bisherigen. Ich beabsichtige, diese Messung mit Apparaten, welche die gehörigen Dimensionen besitzen, nächstens auszuführen. Macht man die Berechnung nach den obigen Angaben, so ergiebt sich $E = 425{,}47$. Man sieht hieraus, dass, wenn eine bestimmte Gasmenge unter dem Drucke P in ein luftleeres Gefäss von dem Volum V einströmt, also in einen Raum, wo die Druckcomponente $-P$ fehlt; die der Arbeit PV äquivalente Wärmemenge erzeugt wird, ohne dass das *einströmende* Gas sein Volum und seine Endtemperatur geändert hätte.

dürfen wir das Resultat derselben Versuche nicht als die Verbrennungswärme bei constantem Drucke ansehen".

Wie man aus dem Gesagten sieht, lässt sich bei diesen abnormen Versuchsbedingungen durch das Product aus der Volumänderung des Knallgases und dem Drucke desselben, also durch PV, das Arbeitsäquivalent jener Wärmemengen, welche durch äussere Einflüsse in der Flammenatmosphäre erzeugt werden, ohne einen wesentlichen Irrthum zu begehen, nicht bestimmen.

Die Aenderung der inneren Energie wird bei den Versuchen von SCHULLER und WARTHA, sowie bei denen von FAVRE und SILBERMANN, wenn sonst die Anfangs- und Endzustände die gleichen waren, dieselbe bleiben wie bei den früher betrachteten Versuchen. Wenn wir hiernach alle mechanischen und thermischen Aenderungen bei der dritten Gruppe der Beobachtungen zusammenfassen, so haben wir:

a. die an das Calorimeter abgegebene und gemessene Wärmemenge . . . . $Q = E_p''$
b. die Aenderung der inneren Energie . . . . . $= \Delta J$
c. die Aenderung der Energie der fortschreitenden Bewegung $\Delta F = PV$
d. die bei der Condensation des Wasserdampfes verrichtete (die eigentliche) äussere Arbeit . . . . $S = {}^2/_3 PV.$

Nach der Substitution in Gleichung (a) folgt dann:

$$E_p'' = A(\Delta J + PV + {}^2/_3 PV). \tag{3}$$

Diese Gleichung drückt aus, dass die im Calorimeter gemessene Wärmemenge äquivalent der Aenderung der inneren Energie ist, vermehrt um die Aenderung der Energie der fortschreitenden Bewegung, die durch das Einströmen der Gase bei der constanten Druckdifferenz P in die Flammenatmosphäre hervorgebracht wird, und endlich vermehrt um die eigentliche äussere Arbeit, welche hier wegen des Fehlens der Contraction ${}^2/_3 PV$ beträgt. Dies kommt im Resultate genau auf dasselbe heraus, als wenn die Gase unter dem Drucke einer Atmosphäre, während sie verbrennen, in einen luftleeren Raum einströmten, welcher, auf 0^0 abgekühlt, den gesättigten Wasserdampf bei dieser Temperatur gerade fassen kann, worauf man den Wasserdampf bei dem constanten Drucke von 4,6 mm zu flüssigem Wasser comprimirt. (Fortsetzung folgt.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in Leipzig.

№ 51 **Chemisches** 21. Decemb. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Central-Blatt.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen.

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Apparate

mit Abbildungen auf Tafel V. und VI.

Automatische Quecksilberluftpumpe, von Alois Schuller (Fig. 1 bis 8 Taf. V). Bei der Construction der im Nachstehenden beschriebenen Quecksilberluftpumpe waren zwei Gesichtspunkte massgebend, einerseits ein möglichst vollkommenes Vacuum zu erzeugen, andererseits die Handhabung der Pumpe zu vereinfachen. In Anbetracht des ersten Zweckes wurden aus dem wesentlichen Theile der Luftpumpe alle gefetteten Glasverbindungen ausgeschlossen und der hermetische Verschluss nur durch Glas und Quecksilber bewerkstelligt. In Anbetracht des zweiten Zweckes wurde die Luftpumpe mit einer Steuerung versehen, die die Person des Experimentirenden ersetzt. Der untere Theil des Apparates besteht aus einer dreihalsigen, theilweise mit Quecksilber gefüllten Flasche *A* (Fig. 8); an die in den mittleren Hals eingeschliffene Röhre, die fast bis an den Boden der Flasche reicht und immer unter Quecksilber mündet, ist die Kugel *B* angeschmolzen; diese ist einerseits mittels der Trockenröhre *C* mit dem zu evacuirenden Raume *E*, andererseits auf dem Wege Vk_1k mit einer Wasserluftpumpe oder einer anderen Hülfspumpe bleibend verbunden. Dieselbe Hülfspumpe, die nur eine unvollständige Evacuirung zu bewerkstelligen hat, kann mittels des Dreiweghahnes *D* und der Kautschukröhre k_2 auch aus der Flasche *A* pumpen. Verschliessen wir vorerst den dritten Hals der Flasche *A*, so können wir folgendermassen evacuiren. Während der Dreiweghahn die in Fig. 1 dargestellte Stellung einnimmt, evacuirt die Hülfspumpe sowohl die Kugel *B* und damit den zu evacuirenden Raum *E* als auch die Flasche *A*, ohne dass sich hierbei in letzterer der Stand des Quecksilbers ändern würde. Bringen wir jedoch den Dreiweghahn *D* in die in Fig. 2 dargestellte Stellung, so unterbrechen wir die Verbindung der Hülfspumpe mit der Flasche *A* und setzen diese mittels der engen Oeffnung *K* mit der atmosphärischen Luft in Verbindung. Die in die Flasche *A* einströmende Luft presst das Quecksilber in die Kugel *B*, dieses trennt, bei *c* angekommen, den zu evacuirenden Raum von der Luftpumpe, hebt bei V_1 das dort liegende, am zweckmässigsten dreieckige Glasplättchen, und verschliesst mittels desselben das abgeschliffene Ende der darüber befindlichen Röhre. In der Kugel *B* weitergehoben, verdrängt das Quecksilber die darin befindliche verdünnte Luft, hebt endlich auch das Glasplättchen *V*, um auch mit diesem die darüber befindliche abgeschliffene Röhre zu verschliessen. Drehen wir nun den Hahn *D* wieder in seine frühere Stellung (Fig. 1), so wird die Hülfspumpe die in die Flasche *A* eingedrungene Luft wieder aus derselben entfernen, also das Quecksilber aus der Kugel *B* herabsinken; das Glasplättchen *V* und der unter demselben zurückbleibende Quecksilberring bewirken einen luftdichten Verschluss, sodass in der Kugel *B* ein luftleerer Raum entsteht, der mit dem zu evacuirenden Raume communicirt, sobald das Quecksilber bis unter *c* gesunken ist. Die Drehung des Dreiweghahnes bewerkstelligt nun die Steuerung, welche der Quecksilberluftpumpe nachgebildet ist. (Dieselbe ist in Fig. 8 durch ihre feineren Conturen erkenntlich.) Der obere Theil derselben ist wie bei der Quecksilberluftpumpe bleibend mit der Hülfspumpe in Verbindung, während der untere Raum *a* mit dem dritten Halse der Flasche *A* verbunden ist, also abwechselnd mit der Hülfspumpe und der atmosphärischen Luft communicirt. In dem oberen Theil der Steuervorrichtung befindet sich ebenfalls ein luftdicht schliessendes Ventil *v*, welches das Steigen des Quecksilbers so lange zulässt, bis das Glasplättchen die obere abgeschliffene Röhre *d* erreicht und verschliesst. — Der wesentliche Unterschied zwischen der Luftpumpe selbst und der Steuervorrichtung besteht darin,

dass das untere Gefäss a der letzteren beweglich ist, indem es an einem über eine Rolle gelegten Faden f_1 hängt, dessen anderes Ende am unteren Theile des Kreisbogens befestigt ist, der seinerseits mit dem Dreiweghahn in fixer Verbindung steht und das eigentliche Steuer bildet. An das obere Ende dieses Kreisbogens ist ein zweiter Faden f_2 bestigt, an dem ein Gewicht G hängt, das die Kugel a im Gleichgewicht hält, wenn der Regulator bis zu dem mit v bezeichneten Punkte mit Quecksilber gefüllt ist. — Die zum Gefäss a führenden Kautschukröhren k_3 und k_4 sind der grösseren Beweglichkeit halber nur strohhalmdick; um sie dem atmosphärischen Druck gegenüber trotzdem widerstandsfähig zu machen, sind in dieselben Spiralen aus dünnem Stahldraht eingeführt. Die Wirkung der Steuerung werden wir uns nun leicht vergegenwärtigen können; wenn nämlich die Hülfspumpe aus dem oberen und unteren Theile sowohl der Quecksilberluftpumpe als auch des Regulators die Luft entfernt, sinkt im Regulatur das Quecksilber, wodurch das an der Rolle hängende Gefäss a schwerer wird. — Sobald das Quecksilber auch aus der Kugel b theilweise nach a übergeflossen ist, sinkt diese so tief, als es der Faden f_2 gestattet, und dreht hierbei den Dreiweghahn. — Nun strömt die Luft in die Gefässe A und a, das Quecksilber wird also wieder gehoben, die Kugel a wird leichter, und während das Quecksilber in der Steuervorrichtung über die mit e bezeichnete Höhe steigt, dreht das Uebergewicht von G den Dreiweghahn wieder in die ursprüngliche Lage. Von nun an wiederholt sich der besprochene Hergang. In Betreff der Dimensionen der Steuervorrichtung müssen die in Fig. 8 mit gleichen Buchstaben bezeichneten Höhen H, H und h, h wenigstens annähernd gleich sein. Um den Regulator so einzustellen, variirt man nach Bedarf entweder die obere fixe Unterstützung des Regulators oder die der Rolle oder endlich die Höhe der unter dem Gewichte G angebrachten Unterlange. Ausser dem bereits Angeführten enthält die Quecksilberluftpumpe noch einige wesentliche Bestandtheile, ohne denen sie Erschütterungen ausgesetzt wäre, die ihren Bestand gefährden könnten. Hierher gehört die mit K bezeichnete enge Oeffnung, durch welche die Luft nur langsam zum Dreiweghahn und in die Flasche A gelangt, wodurch ein übermässig rasches Steigen des Quecksilbers verhindert wird; ferner das ohne Quecksilber, also unvollkommen schliessende Ventil u, welches der Luft zwar freien Ausgang gestattet, dieselbe aber nur langsam zurückströmen lässt; ohne diesem würden die Ventile V und v heftig an die darunter befindlichen abgeschliffenen Glasröhren prallen. Erwähnenswerth ist noch, dass bei Beginn des Pumpens die aus dem zu evacuirenden Raume in die Pumpe strömende Luft heftige Erschütterungen verursacht. — Um diese zu vermeiden, dreht man den Dreiweghahn ein-, zweimal zurück, noch ehe das Quecksilber zum Ventil V gehoben wurde. Ist das geschehen, so kann der Apparat ganz sich selbst überlassen werden, selbst für den Fall, dass in der Hülfspumpe Störungen eintreten sollten. Soll das Pumpen eingestellt werden, so ist darauf zu achten, dass die Pumpe mit Quecksilber gefüllt sei, und die Luft Zutritt zum Ventil V habe. — Letzteres erfolgt von selbst, wenn die Verbindungsschläuche nicht luftdicht schliessen; noch sicherer ist es, die ineinander geschliffenen Stücke über V zu durchbohren (wie dies in Fig. 8 angedeutet ist) und im Bedarfsfalle die correspondirenden Oeffnungen übereinander zu drehen. Will man dann Luft in die ausser Thätigkeit gesetzte Pumpe treten lassen, so ist es rathsam, dies zu thun, nachdem man das Quecksilber unter das mit ε bezeichnete Niveau hat sinken lassen. Man entfernt etwa aus dem Trichter bei V_1 das Quecksilber und lockert die Verbindung vorsichtig. Ein interessanter Theil dieser Luftpumpe ist das blos aus Quecksilber bestehende Ventil, welches sich über der im Durchmesser 3 mm weiten Oeffnung bei J selbst bildet (Fig. 8 und Fig. 3). — Durch dasselbe ist in der Kugel B eines vollständiges Vacuum selbst für den Fall gesichert, dass am Ventil V ein kleines Luftbläschen haften bliebe. Eine wesentliche Bedingung der tadellosen Wirksamkeit der Luftpumpe ist, dass die Ventile (V_1, V und v) quecksilberdicht schliessen. Um dies mit den hierbei verwendeten Ventilen aus Spiegelglas zu erreichen, müssen die Enden der betreffenden Glasröhren eben abgeschliffen sein. Dies erreicht man leicht und sicher mittels des in Figur 6 dargestellten, dem Centrumbohrer ähnlichen Apparates, der die Schleifplatte dreht und dieselbe nur in einem Punkte, der sich unter der Mitte des abzuschleifenden Röhrenendes befindet, unterstützt. — In Fig. 6 ist R das abzuschleifende Röhrenende, S der als Schleifplatte benutzte Spiegelglasstreifen, welcher entweder mit befeuchtetem feinem Smirgel, oder aber mit einer dünngeschliffenen Platte eines harten Schleifsteines versehen ist; T endlich ist der Arm, welcher den Spiegelglasstreifen dreht. Wurde das Ende der Röhre vorher mit freier Hand annähernd eben geschliffen oder gefeilt, so genügen einige Minuten, die Röhre fertig zu schleifen. Die Führung der Ventile, die die so abgeschliffenen Röhrenenden abschliessen, ist nur dann eine sichere, wenn der Theil der Röhre unmittelbar unter der Schliffstelle, wo sich das Ventil bewegt, cylindrisch ist, nicht aber ausgebaucht, wie solche Glasverbindungen gewöhnlich hergestellt werden. Endlich müssen noch die ineinander geschliffenen Verbindungstheile erwähnt werden, die, ohne gefettet zu sein, luftdicht schliessen. Fig. 4 zeigt, dass der untere der ineinander geschliffenen Theile am oberen Ende über der Schliffstelle noch eine trichterförmige Erweiterung besitzt, in welche ein wenig Quecksilber gebracht wird. Ein Quecksilberring, der 3 bis 4 mm des blanken Glases über der Schliffstelle bedeckt, sichert einen vollkommen hermetischen Verschluss. Bei den vielen mit dieser Quecksilberluftpumpe bisher gemachten Versuchen, bei tagelangem, unausgesetztem Ge-

brauch, hat dieselbe allen Erwartungen vollkommen entsprochen. — Störungen traten nur ein, wenn das Quecksilber angreifende Gase, z. B. Chlor, Ozon, Phosphorverbindungen, gepumpt wurden, wobei das Quecksilber, da das Ventil verunreinigt wurde, in die Trockenröhre gelangte. Doch kann auch diesem vorgebeugt werden, wenn man das ausgepumpte Gas über Quecksilber leitet, ehe es in die Luftpumpe selbst gelangt; oder man kann, um ganz sicher zu sein, bei V_1 eine aufsteigende Röhre von genügender Länge, wie sie in Fig. 7 dargestellt ist, anbringen. Es muss noch erwähnt werden, dass Luftpumpen ähnlicher Construction, die aber nicht automatisch arbeiten, schon wiederholt veröffentlicht wurden. Namentlich publicirte NEESEN (WIED. Ann. **3.** 608) eine ähnliche, bei der jedoch das Heben des Quecksilbers durch eine Druckpumpe und nur das Sinken desselben durch Saugen bewerkstelligt wird. Ausserdem ist an Stelle des Quecksilberventils *J* ein allem Anschein nach viel schwereres, unter dem Druck einer beträchtlichen Quecksilbersäule stehendes Ventil angebracht, was nur mit Beeinträchtigung der Verdünnungsgrenze möglich ist. — Derselbe Unterschied ist auch zwischen den oberen Ventilen (*V*); während nämlich bei NEESEN's Luftpumpe ein dem atmosphärischen übersteigender Druck nöthig ist, um das Ventil zu heben, ist hier der äussere Druck bei weitem kleiner, er entspricht dem Minimum des Druckes, der mit der Hülfspumpe erreicht werden kann. — Das Ventil *V* verursacht anfangs gar keinen Widerstand, da es, durch den darunter befindlichen Quecksilberring gehoben, die in Fig. 5 dargestellte Lage einnimmt. Erst später muss das Gewicht des Glasplättchens überwunden werden, wenn das Gas bereits über die Oeffnung gelangt ist, von wo das entstandene Gasbläschen durch den sich alsbald entwickelnden Quecksilberstrom weggefegt wird. Nachdem constatirt ist, dass der Vorzug einer Quecksilberluftpumpe hauptsächlich darin besteht, dass mittels derselben ein sehr vollkommenes Vacuum hergestellt werden kann, hält Vf. den Unterschied zwischen diesen beiden Luftpumpen, trotz der äusseren Aehnlichkeit, für wesentlich. Der mittels dieser Quecksilberluftpumpe erreichbare geringste Druck wurde nicht gemessen, weil die gebräuchliche Methode nicht zuverlässig zu sein scheint, doch ist der Grad der Verdünnung daraus zu beurtheilen, dass, als GEISSLER'sche Röhren evacuirt wurden, selbst das Spectrum des Wasserstoffs vollständig verschwand, und dass schliesslich immer die charakteristischen Linien des Quecksilbers, wenngleich nur schwach, zum Vorschein kamen. Die Röhre leuchtete in diesem Falle auch in ihrem engsten Theile (0,5 mm im Durchmesser) nur wenig, obgleich ein RHUMKORFF'scher Inductor grösster Qualität mit vier dazu gehörigen Elementen zur Herstellung des Stromes benutzt wurde. Wurde die GEISSLER'sche Röhre inzwischen auch erwärmt, so hörten die Entladungen schliesslich ganz auf, erfolgten aber durch die Luft als 10 bis 15 cm lange Funken. (Wien. Sitzungsber. 14. März 1881; WIED. Ann. **13.** 528—34. Budapest.)

Apparat zur Extraction von in Wasser gelösten Gasen von J. C. TRESH (Fig. 9 Taf. V). Der Apparat besteht aus einer Kochflasche *A*, welche das zu untersuchende Wasser aufnimmt. Sie wird nach dem Füllen mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen, dessen Oeffnung von unten her mit einem kurzen massiven Glasstab verschlossen ist. *b* und *b'* sind zwei rechtwinklig gebogene Thermometerröhren, vereinigt durch Kautschukschlauch mit Quetschhahn; *c* und *c''* zwei weite, bürettenartig geformte Rohre, beide durch Kautschukschlauch verbunden und jede an einem Halter befestigt, so dass sie auf und ab bewegt werden können. *d* und *d'* sind ebenfalls zwei Thermometerrohre, verbunden durch Kautschukschlauch mit Quetschhahn. *f* endlich ist eine Quecksilberwanne, in welcher die graduirte Messröhre aufgestellt ist. Soll der Versuch beginnen, so wird zuerst, ehe die Flasche *a* mit dem Apparat verbunden ist, das Rohr *e* mit Quecksilber gefüllt und dann in eine höhere Lage gebracht, sodass sich auch *c* füllt. Durch Nachgiessen von Quecksilber bewirkt man, dass sich nicht nur *c*, sondern auch *b* und *b'*, *d* und *d'* vollkommen mit Quecksilber füllen. Nachdem dies geschehen ist, schraubt man bei geschlossenen Hähnen das Rohr *e* wieder herab und beobachtet eine Zeit lang, ob sich keine Luftblase in *c* eindrängt. Nachdem man sich hiervon überzeugt hat, schiebt man das umgebogene Endeuvon *d* in den durchbohrten Kautschukstöpsel der Flasche *a*, sodass der darin steckende Glasstab hineinfällt. Das Rohr *b* muss genau unter dem Stöpsel endigen. Nun beginnt man *a* zu erhitzen, wodurch bald das Wasser unter vermindertem Druck zum Sieden kommt. Das darin enthaltene Gas sammelt sich in *c* an, und, wenn eine genügende Menge davon vorhanden ist, treibt man es durch Hochschrauben von *e* durch das Rohr dd_1 nach *g*; hierauf wird *e* wieder herabgeschraubt und neues Gas in *c* angesammelt. Dies wiederholt man so oft, als man noch Gas erhält. Durch das Kochen und die Ausdehnung des Wassers in *a* ist ein Theil desselben nach *c* herübergeführt worden. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis die Temperatur des Wassers in *c* nahezu 100° erreicht hat, und senkt hierauf das Rohr *e*. Unter dem verminderten Druck kommt das Wasser in *c* zum Sieden und giebt noch seine letzten Spuren Gas ab, welche wiederum nach *g* hinüber geführt werden. (Journ. Chem. Soc. **39,** 390—401. Aug. London. Chem. Soc.)

Bestimmung des Stickstoffes im Harn von E. LUDWIG (Fig. 10 Taf. V). Seit nahezu drei Jahren bedient sich Vf. für die Bestimmung des Gesammtstickstoffes im Harne aus-

schliesslich des DUMAS'schen Verfahrens, das er speciell für diesen Zweck so modificirt hat, dass es gegenüber der ursprünglichen Form bedeutend bequemer zu handhaben ist und doch genau und rasch zu arbeiten gestattet. Dieses modificirte Verfahren, dessen bereits früher in einer kurzen Notiz gedacht wurde (S. 465), soll hier ausführlich beschrieben werden. Es ist selbstverständlich zuerst an Harnstoff- und Harnsäurelösungen von bekanntem Gehalte geprüft und erst, nachdem es sich als vollkommen brauchbar erwiesen hatte, zur Ausführung von Harnanalysen eingeführt worden. Von dem zu untersuchenden Harn wird die geeignete Quantität (von Harnen mittlerer Concentration sind 5 ccm ausreichend, von sehr verdünnten Harnen ist entsprechend mehr, von sehr concentrirten Harnen weniger zu nehmen) mittels einer Pipette abgemessen oder unter Anwendung eines Tropfglases abgewogen und in ein Schiffchen aus Kupferblech oder aus Porzellan gebracht, welches geräumig genug ist, um die gemessene Harnmenge aufzunehmen; unter Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure wird nun auf dem Wasserbade mit der Vorsicht, dass nichts verloren gehen kann, auf ein sehr geringes Volum (2 bis 3 Tropfen) verdampft und nach dem vollständigen Erkalten eine dünne Schicht von pulverförmigem Kupferoxyd (statt des Kupferoxydes lässt sich mit Vortheil chromsaures Blei anwenden, dann muss man aber im Porzellanschiffchen arbeiten) in das Schiffchen gebracht, welche zunächst die Flüssigkeit aufsaugt und sich so mit derselben innig mischt; nachdem man das Schiffchen weiter mit Kupferoxyd zur Hälfte angefüllt hat, mischt man dessen Inhalt mit einem Kupferdrahte und spült die an dem letzteren etwa haftenden Partikelchen mit neuem Kupferoxyd nach, mit dem man nun das Schiffchen vollständig anfüllt. Nach dieser Vorbereitung kann der Harn sofort zur Verbrennung gelangen.

Diese wird in einem Rohre aus Kaliglas ausgeführt, das an einem Ende mit der Kohlensäurequelle, am anderen mit dem zum Messen des entwickelten Stickstoffes bestimmten Apparate in Verbindung steht. Die Einrichtung der zur Verbrennung hergerichteten Röhre ist aus der Figur ersichtlich: Das Verbrennungsrohr von ungefähr 18 mm innerem Durchmesser (jedenfalls so weit, dass das Schiffchen mit dem eingedampften Harn bequem eingeschoben werden kann) ist an beiden Enden durch die einfach durchbohrten Kautschukstöpsel *b* und *h* verschlossen; *b* trägt das an einem Ende zugeschmolzene, am anderen Ende verjüngte Glasrohr *g*, welches mit kohlensaurem Mangan soweit gefüllt ist, dass bei horizontaler Lage sich oben ein Kanal zum Abzuge der zu entwickelnden Kohlensäure bilden kann. Bei *c* in genügender Entfernung von dem Pfropf *b* befindet sich eine 5 bis 6 cm lange Spirale aus Kupferdrahtnetz, welche durch Erhitzen an der Luft oberflächlich oxydirt ist, bei *d* ist das Schiffchen mit dem eingedampften Harn und Kupferoxyd, bei *e* eine ungefähr 15 cm lange Schicht von körnigem Kupferoxyd, bei *f* eine Spirale aus Kupferdrahtnetz von 10 bis 12 cm Länge, endlich bei *g* entweder eine 5 bis 6 cm lange Schicht von körnigem Kupferoxyd oder eine ebensolange durch Erhitzen oberflächlich oxydirte Spirale von Kupferdrahtnetz. Das Schiffchen *d* ist von dem Kupferoxyde bei *e* und dieses von der Kupferspirale *f* durch die Asbestpfröpfe *x* getrennt; wendet man bei *g* körniges Kupferoxyd an, so ist dasselbe rechts gegen *h* und links gegen die Kupferspirale *f* auch noch durch zwei Asbestpfröpfe abgegrenzt, wird bei *g* ein oxydirtes Kupferdrahtnetz verwendet, so fallen die Asbestpfröpfe gegen *h* und *f* zu weg, es werden dann *f* und *g* direct aneinander geschoben. Die aus ziemlich engmaschigem Kupferdrahtnetz hergestellte, im Wasserstoff reducirte Spirale *f*, sowie die oxydirten Spiralen *c* und *g* müssen möglichst eng gewickelt und so dick sein, dass sie, das Lumen der Verbrennungsröhre möglichst erfüllend, sich etwas streng in derselben hin- und herschieben lassen.

Der Pfropf *h* trägt ein BUNSEN'sches Kautschukventil, das durch einen Kautschukschlauch mit dem von dem Vf. (**80.** 445) angegebenen Apparate zum Aufsammeln und Messen des bei der Verbrennung entwickelten Stickstoffes in Verbindung steht. Die Verbrennung wird in folgender Weise ausgeführt: Man legt das mit dem Kohlensäureentwickler *a* verbundene Rohr in den Ofen, ohne zunächst den Apparat zum Ansammeln des Stickstoffes bei *h* anzufügen, erhitzt das Ende des aus dem Ofen herausragenden Rohres *a* direct oder auf einer Thonunterlage mit einer kleinen Flamme und leitet dadurch die Entwickelung der Kohlensäure ein, deren Gang in dem das BUNSEN'sche Ventil enthaltenden Röhrchen ersichtlich ist und durch passendes Einstellen der Flamme leicht regulirt wird. Sobald man annehmen kann, dass nur noch geringe Mengen von Luft in dem Rohre vorhanden sind, fügt man den mit Kalilauge gefüllten Messapparat an und beginnt nun die Spirale *f* und das Kupferoxyd *g* allmählich zur dunklen Rothgluth zu bringen, inzwischen wird auch die Luft aus dem Rohre vollständig verdrängt sein, worüber man in dem Messapparat Aufschluss erhält; es darf sich in demselben über dem Kali kein unabsorbirbares Gas mehr ansammeln. Nunmehr wird durch Verkleinern der Flamme unter *a* der Kohlensäurestrom sehr verlangsamt; ihn ganz zu unterbrechen, ist nicht rathsam, weil sonst unverbrannte Producte nach *a* gelangen könnten. Nachdem noch das Kupferoxyd *e* zu dunkler Rothgluth erhitzt worden ist, beginnt man die einzelnen Abschnitte des Schiffchens *d* nach einander zu erhitzen, und wenn dieses auf seiner ganzen Länge so heiss geworden, dass die Entwickelung theerartiger Destillationsproducte nicht mehr zu erwarten ist, dann wird die Flamme unter *a* verlöscht und dadurch die Kohlensäureentwickelung zunächst sistirt. Sobald man aus

dem BUNSEN'schen Ventil keine Gasblasen mehr austreten sieht, ist die Verbrennung beendet und man kann daran gehen, durch neuerliches Erhitzen von *a* an den Stellen, wo sich noch unzersetztes kohlensaures Mangan befindet, Kohlensäure zu entwickeln und durch diese die Verbrennungsgase in den Messapparat zu drängen. Nach Beendigung der Verbrennung werden die Flammen des Verbrennungsofens ausgelöscht, man mässigt den Kohlensäurestrom in *a*, damit er so lange aushalte, bis das Rohr so weit erkaltet ist, dass die Spirale *f* sich nicht oxydiren kann, entfernt dieselbe dann aus dem Verbrennungsrohre und bewahrt sie als ganz geeignet für eine zweite Verbrennung auf. Wenn man das Rohr nun erhitzt und bei *b* aus einem Gasometer Luft durchleitet, so wird alles reducirte Kupfer oxydirt und das Rohr dadurch für weitere Operation in Stand gesetzt. Nach des Vfs. Erfahrungen ist gegen die Anwendung von Kupferdrahtnetz bei der DUMAS'schen Methode nichts einzuwenden, die Spiralen müssen nur möglichst dicht gerollt sein und sollen das Lumen des Verbrennungsrohres so gut als möglich ausfüllen; er hat sogar bei den Verbrennungen von Nitroverbindungen, die selbstverständlich recht langsam geleitet werden müssen, kein Stickoxyd in dem aufgesammelten Stickstoff gefunden. Unerlässlich ist die Anwendung des Kupferoxydes vor der Kupferspirale (siehe *g* in der Zeichnung) welch letztere häufig zur Reduction der Kohlensäure und des Wassers beiträgt. Wenn sich die bei der Reduction entstandenen Gase: Kohlenoxyd und Wasserstoff dem Stickstoff beimischen, so wird begreiflicherweise das Ergebniss der Analyse falsch.

LIMPRICHT hat zuerst hervorgehoben, dass es nöthig sei, vor dem metallischen Kupfer noch eine Schicht Kupferoxyd anzubringen, weil nach seiner Meinung das Kupfer die Eigenschaft besitzt, schon in dunkler Rothglühhitze die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduciren. A. PERROT fand dann bei mehrfacher Wiederholung der Versuche LIMPRICHT's, dass reines metallisches Kupfer die Kohlensäure weder in dunkler, noch in heller Rothglühhitze zu Kohlenoxyd reducire, wohl aber finde dies statt, wenn dem Kupfer auch nur wenig Eisen oder Messing beigemengt sei. ERDMANN erinnert daran, dass er bei wiederholter Prüfung der DUMAS'schen Methode mit stickstofffreien Substanzen keine erhebliche Gasmenge erhalten habe, so aus 1 g Pikrotoxin nur 0,5 bis 0,7 ccm. Es falle somit die Besorgniss von LIMPRICHT weg, dass das Kupfer in der bei Analysen gewöhnlich angewendeten Hitze grössere Mengen von Kohlensäure zu zersetzen vermöge. Nach LAUTEMANN's Versuchen wird die Kohlensäure durch poröses, schwammiges, aus Oxyd reducirtes Kupfer allerdings nicht unerheblich (zu 1,3 p. c.) zersetzt, durch Kupferdrehspäne aber nicht erheblich (zu 0,05 p. c.), so dass der im letzteren Falle veranlasste Fehler geringer ist, als die gewöhnlichen Beobachtungsfehler. A. SCHRÖTTER fand, dass die Kohlensäure durch Wasserstoffgas schon bei schwacher Rothglühhitze zu Kohlenoxyd reducirt wird, dass reines metallisches Kupfer, welches vorher nicht mit Wasserstoffgas in Berührung war, selbst bei stärkerer Rothglühhitze die Kohlensäure nicht nicht zerlegt, und dass die von LIMPRICHT beobachtete Entwickelung von Kohlenoxyd lediglich von der reducirenden Wirkung des Wasserstoffes, welcher dem Metall hartnäckig an anhängt, herrührt. (S. Jahresb. 1858. 596 fde.)

Auf Grund einschlägiger Beobachtungen schliesst sich Vf. den Angaben von A. PERROT an; er hat nämlich bei der Untersuchung vieler Handelssorten von Kupferdraht aus den verschiedensten Quellen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle merkliche Mengen von Zink, ja in einem Falle sogar 10 p. c.!! von diesem Metalle und überdies kleine Mengen von Eisen gefunden. Eine einzige feine Drahtsorte, die von Paris bezogen war, erwies sich frei von Zink und enthielt nur Spuren von Eisen. Die Kupferdrahtnetzspirale mit 10 p. c. Zinkgehalt gab beim Ueberleiten von CO_2 (im glühenden Zustande) einen ganz regelmässigen Strom eines Gases, das durch Kalilauge nicht absorbirt wurde. Da man nun kaum absolut reines Kupfer zur Verfügung hat, so ist es nothwendig, der reducirenden Wirkung seiner Beimengungen (Zink, Eisen) dadurch zu begegnen, dass man vor dem Kupfer immer noch eine Schicht von Kupferoxyd anbringt.

Zum Schluss theilt Vf. noch mit, dass er sich zum Verdrängen der Luft aus dem Verbrennungsrohre auch der flüssigen Kohlensäure mit Vortheil bedient habe. Eine eiserne Flasche, welche etwa 400 g flüssiger Kohlensäure fasst, ist mit dem NATTERER'schen Apparate in längstens drei Stunden gefüllt, und der Inhalt einer solchen Flasche reicht für eine grosse Anzahl von Stickstoffbestimmungen aus. Die Handhabung ist ungemein einfach. Die eiserne Flasche wird vorsichtshalber in Eiswasser gekühlt, mit ihrer Ausströmungsöffnung verbindet man, um den Gang des Gasstromes beurtheilen zu können, ein Waschfläschchen von möglichst kleinen Dimensionen, von diesem Waschfläschchen führt ein Kautschukrohr zu einem im Stöpsel *b* (siehe Zeichnung) befestigten Glasröhrchen von Federkieldicke; der Apparat *a* fällt dann natürlich weg. Durch geeignete Stellung des Ausströmungshahnes an der eisernen Flasche lässt sich der Kohlensäurestrom beliebig reguliren. Für Laboratorien, welche den NATTERER'schen Apparat besitzen, ist diese Anwendung der flüssigen Kohlensäure besonders dann vortheilhaft, wenn es sich um die häufige Durchführung von Stickstoffbestimmungen handelt. (Nach einem Sep.-Abdr. aus den Med. Jahrb. 1880; vom Vf. eingesandt.)

Gaslampe zur Erzeugung hoher Temperaturen für Glüh- und Schmelzarbeiten in chemischen Laboratorien, von K. MUENCKE. (D. P.) (Fig. 11 Taf. V).

Einen ähnlichen Erfolg wie TERQUEM (S. 108) erreichte Vf., indem er das Brennerrohr der Lampe oben trichterförmig erweiterte und eine convex, am besten paraboloïdisch gestaltetes Metallgewebe aufsetzte. Der untere Theil des Rohres *D* ist mit dem Fusse fest verbunden, und darauf lässt sich der obere Theil *E* mit Reibung verschieben, wozu man sich der Scheibe *M* als Handhabe bedient. Beide Röhren haben drei aufeinander passende Schlitze, welche durch das Heraufschieben verlängert, durch das Herabschieben verkürzt werden. Hierdurch regulirt man den Luftstrom. *G* ist ein federnder Metallring, welcher mittels drei gekrümmter Drähte den Schornstein bildet. Vor dem Anzünden wird das Rohr *E* herabgeschoben, durch allmäliges Heraufschieben vergrössern sich die Schlitze, und die Flamme verliert zunehmend an Leuchtkraft. Der innere Kegel wird immer kleiner und kräftiger gefärbt und verschwindet endlich ganz. In diesem Zustande brennen die zahlreichen halbkugeligen hellblauen Flämmchen auf der Oberfläche des convex geformten Kopfes, während die obere Flamme eine gleichmässig vertheilte, sehr hohe Temperatur entwickelt. (Pol. J. **241.** 380—81. Anf. Sept.)

Vorlesungsversuche, von MAX ROSENFELD. 1. *Demonstration der Gewichtsveränderung der Körper bei chemischen Processen.* Vf. benutzt hierzu ein Gewichtsaräometer, welches in Fig. 13 auf Taf. V abgebildet ist. Der Glaskörper *a* hat einen dünnen (1 mm weiten) Hals *b* aus Draht, an welchem das Glasschälchen *c* befestigt ist. Ein auf dem Schälchen liegendes Platinblech *d* dient als Unterlage für die Substanz. Das Instrument ist so adjustirt, dass es, in Wasser gebracht, bei einer auf dem Platinblech befindlichen Belastung von 0,8—1 g so weit einsinkt, dass der Draht ein wenig ins Wasser taucht. In dieser Stellung ist das Aräometer so empfindlich, dass das Tiefersinken desselben schon bei einer Mehrbelastung von 0,02 g von grösserer Entfernung aus deutlich sichtbar ist. Mit diesem Apparat lassen sich z. B. die Gewichtszunahme der Körper durch Oxydation, die Gewichtsverminderung der Oxyde durch Reduktion, Aufnahme von Wasser, Absorption von Kohlensäure etc. mit kleinen Mengen Substanz demonstriren.

2. *Verbrennung von Ammoniak in Sauerstoff.* Fig. 12 Taf. V. Die auf den Gasentwickelungskolben aufgesetzte Absorptionsröhre ist unten mit einem losen Baumwollenbausch verstopft, auf welchem ein engmaschiges Drahtnetz liegt; darauf ist Natronkalk geschüttet. Als Verschluss dient ein durchbohrter Kork mit einem 2 mm weiten Glas- oder Metallröhrchen. Um den Versuch auszuführen, bringt man in den Kolben etwas concentrirte Ammoniakflüssigkeit, erhitzt dieselbe zum Sieden, entfernt die Lampe, setzt den Kork auf und leitet einen nicht zu raschen Sauerstoffstrom durch. Man kann dann das Ammoniak an der Ausströmungsöffnung entzünden.

3. *Synthese des Wassers.* Fig. 16 Taf. V. Der hierzu dienende Apparat ist eine Modification des von MIXTER (**80.** 259) zu gleichem Zweck empfohlenen und, abgesehen von der Aufstellung, nur dadurch von demselben verschieden, dass zur Verbrennung des Wasserstoffes kein DANIELL'scher Hahn, sondern ein aus zwei ineinandergeschobenen Glasröhren hergestelltes Verbrennungsrohr dient. Der Wasserstoff tritt durch das innere, der Sauerstoff durch das äussere Rohr. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2102—5. 24. Oct. [30. Aug.] Teschen.)

Verfahren zum Manipuliren mit Schwefelwasserstoff, von G. S. de CAPANEMA. (Fig. 14 Taf. V.) Zur Aufnahme der mit Schwefelwasserstoff zu behandelnden Lösung dient ein Glasgefäss *A* mit doppelt durchbohrtem Kork. Die eine Durchbohrung trägt eine ziemlich weitbauchige Pipette *a* und die andere ein Gaseinleitungsrohr *b*, welches durch Kautschukschlauch mit dem Schwefelwasserstoffapparat zu verbinden ist. Man zieht zuerst die Pipette soweit in dem Kork in die Höhe, dass ihre untere Oeffnung nicht in die Flüssigkeit taucht, und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis das Austreten desselben aus *a* wahrnehmbar wird. Dann schiebt man das Bürettenrohr bis fast auf den Boden der Flasche und fährt mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fort. Die Lösung wird bis in die Pipette hinaufgedrückt, sinkt aber durch Umschwenken wieder herab, so lange noch Schwefelwasserstoff absorbirt wird. Erst wenn dies nicht mehr der Fall ist, und die Flüssigkeit ihren Stand behält, ist die Operation als beendigt zu betrachten. Dann löst man den Schwefelwasserstoffapparat, zieht die Pipette in die Höhe, damit alle Lösung ausfliesst, und spült sie mit Wasser. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 519—20. Ende Sept.)

Darstellung von Bromwasserstoffsäure und Anwendung derselben in der Analyse von AUGUST HARDING. (Fig. 16, 17, 18 Taf. V.) Vf. hat einen Apparat construirt, mit Hülfe dessen er Bromwasserstoffsäure in grossem Maassstabe durch directe Vereinigung von Brom und Wasserstoff darstellt. Derselbe ist in Fig. 18 abgebildet. *c* ist eine seitlich tubulirte Flasche, deren obere Oeffnung mit einem durchbohrten Specksteinstöpsel verschlossen werden kann; sie enthält das zur Darstellung nöthige Brom. Durch ihren Stöpsel geht ein zweimal gebogenes Thermometerrohr, welches zwischen *a* und *b* 80 cm lang und so gewählt ist, dass in der Stunde 250—500 g Brom hindurchfliessen können. Bei *f* ist es abermals gebogen und tritt hier in das Rohr *ff'* ein, mit dem es durch ein kurzes Stück Kautschukrohr verbunden ist; es

reicht bis zu der kugelförmigen Erweiterung *d*. Die Länge *ff'* beträgt 1 m, und die innere Weite 7 mm; am Ende *f* ist es bis 4 mm verjüngt; die Kugel *d* hat einen Durchmesser von 25 mm. Dieses Rohr ist seiner ganzen Länge nach von einem weiteren Rohre *g* umgeben und beiderseits durch Korke damit verbunden; es dient als Mantel für die Einleitung von Wasserdampf. Zu diesem Zwecke hat es zwei seitliche Ansatzröhren *h* und *x*, von denen jene mit dem wasserhaltenden Kolben *i* verbunden ist. *k* ist ein 12 mm weites und 14 cm langes Platinrohr, welches man sich dadurch herstellen kann, dass man dünnes Platinblech um ein Porcellanrohr legt, eine Stichflamme darauf bringt und mit einem kleinen Hammer bearbeitet; in seiner Mitte trägt *k* eine aus dünnem Platinblech bestehende Spirale. Bei *f'* ist das Platinrohr auf ein nach einem Ende verjüngtes kurzes Glasrohr gesteckt, welches mit dem Rohre *f* durch Gyps festcementirt ist, das andere Ende ist auf das Kugelrohr *l* fest aufgeschoben. Man erhält so eine dichte Verbindung mit den beiden Glasröhren. Das Kugelrohr *l* ist in die 1 l fassende dünnwandige Flasche *m* fest eingeschliffen; desgleichen das Rohr *n* in *m'*. *o* ist ein 40 mm weites und 1,25 m langes, mit Antimon gefülltes Rohr und ist bei *p* mit der Flasche *m'* durch ein Kautschukrohr verbunden; am anderen Ende trägt es das in die Waschflasche *q* reichende Rohr. *w* ist ein aus Blei verfertigter, 70 cm hoher und 25 cm weiter Wasserstoffapparat. Zum Ablassen der sich bildenden Zinklösung dient der Hahn *r*. Am zweckmässigsten wendet man gewalztes Zink an.

Will man nun den Apparat in Thätigkeit setzen, so bringt man das Wasser in dem Kolben *i* zum Kochen, so dass der Dampf aus dem seitlichen Rohre *x* entweicht. Man lässt nun aus dem Apparat *w* Wasserstoff durch die Schwefelsäure enthaltende Waschflasche *s* und durch das Rohr *e* streichen. Hat man die Luft aus dem ganzen Apparat getrieben, so erhitzt man das Platinrohr bei der Spirale zum Glühen, bläst dann mittels eines Kautschukschlauches in die Flasche *c*, so dass Brom in die Röhre *a* übersteigt. Sobald das Brom in die Kugel *d* läuft, verdampft es und geht mit dem Wasserstoff gemengt in die Platinröhre *k* über, wo sich beide verbinden. Man regulirt nun den Wasserstoffstrom so, dass kein Bromdampf in der Kugel *l* sichtbar ist. Hat man einen zu grossen Ueberschuss von Wasserstoff, so kann man das an der unvollkommenen Absorption des Gases in den Absorptionsflaschen erkennen. Man muss besonders darauf achten, dass man im Anfange keinen zu starken Wasserstoffstrom hat, weil bei einem zu grossen Ueberschusse die Verbindung sehr leicht nicht eintritt und das Brom in die Waschflaschen übergeführt wird. Die Waschflaschen *mm'* enthalten in ihrem unteren eingeengten Theile etwas Wasser, welches, wenn es mit Bromwasserstoff gesättigt ist, einen etwaigen Ueberschuss an Brom zurückhält; dieselben müssen auch durch einen Wasserstrom gekühlt werden, damit das Gas abgekühlt mit dem Antimon in Berührung kommt, weil sich sonst leicht Bromantimon verflüchtigt. Das Antimon dient dazu, überschüssiges Brom zu binden. Es eignet sich vortrefflich zu diesem Zwecke, da es nicht von der gasförmigen Bromwasserstoffsäure angegriffen wird, aber das freie Brom lebhaft bindet. Will man nun die Arbeit unterbrechen, so öffnet man den Hahn *r* und dreht später den Wasserstoff ab. Man kann mit einem Apparat von den angegebenen Dimensionen leicht 1 kg concentrirte Säure in der Stunde darstellen.

Mit einer kleinen Modification lässt sich der Apparat auch zur *Darstellung von Bromwasserstoffsäure als Vorlesungsversuch* verwenden. Man kürzt das Rohr *f* um die Hälfte ab und verbindet bei *f'* das Glasrohr *a* (Fig. 17) mittels Kautschuk mit dem Rohr *f* und füllt das U-Rohr *b* bis *c* mit Antimon. Das Zuleitungsrohr für das Brom nimmt man 60 cm lang mit einem Trichter *g*, welcher hinreichend Brom enthalten kann. Man regulirt den Wasserstoffstrom so, dass das Rohr *h* etwas freies Brom enthält, welches von dem Antimon zurückgehalten wird. Man erhält so reines Bromwasserstoffgas. Man wendet bei Vorlesungsversuchen vortheilhafter Weise statt des Platinrohres ein Glasrohr an, weil dadurch die Verbrennung sichtbar wird.

Die Bromwasserstoffsäure besitzt Eigenschaften, welche sie zu einem werthvollen Reagens im chemischen Laboratorium machen. Sie löst schon bei mässiger Concentration alle künstlichen, sowie alle in der Natur vorkommenden einfachen Schwefelmetalle auf. Quecksilber, Kupfer und Blei werden unter lebhafter Wasserstoffentwickelung aufgelöst. Die concentrirte Säure löst ganz bedeutende Mengen schwefelsaures Blei auf und scheidet bei der Verdünnung mit Wasser Bromblei aus. Auch lässt sich die Bromwasserstoffsäure vortheilhaft zur Bestimmung des Schwefels anwenden. Dieses Verfahren beruht auf der Thatsache, dass der Schwefel vollständig in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, wenn ein Schwefelmetall oder freier Schwefel in Gegenwart von amalgamirten Kupferstückchen mit Bromwasserstoffsäure behandelt wird. Wenn man nun den so entwickelten Schwefelwasserstoff durch Wasser leitet, um etwa mit übergegangene Bromwasserstoffsäure zurückzuhalten, und ihn dann mit Chlorcalcium trocknet, so kann man, wie bei der Kohlensäure, ihn direct durch Natronkalk absorbiren und wägen. Allerdings bleiben dabei kohlensäurehaltige Substanzen ausgeschlossen. Dieses Verhalten der höheren Schwefelmetalle ist wohl dadurch zu erklären, dass der an dem Quecksilber entwickelte Wasserstoff danach strebt, sich mit dem Schwefel zu verbinden. Man bedient sich des in Fig. 16 Taf. V abgebildeten Apparates. *a* ist das Entwickelungsrohr und hat von dem seitlichen Röhrchen *b* bis unten 70 mm Länge und 27 mm Weite, und von *f* bis *c* 180 mm Länge und 15 mm Weite. Bei *c* ist das Kugelrohr *d* in *a* eingeschliffen, sowie auch bei *g* in das Chlorcalciumrohr *m*. Das Absorptionsrohr *n* trägt

…en Gahn *h* und auf dem anderen den hohlen Stopfen *k*. Man wählt …s, wenn es mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt ist, nicht über 80 g … zweckmässig den Hahn bei *w* durch einen Sckliff aufsetzen. Dieses … sich bildenden Schwefelnatronkalks erleichtern, welches jetzt mittels …hehen muss. Man füllt jetzt *n* von *w* bis *x* mit Natronkalk und von …nem Chlorcalcium, und auf dieses stopft man Baumwolle; desgleichen … die Chlorcalciumröhre *m* Baumwolle. Hat man nun das Rohr *n* in … gefüllt, so lässt man einen durch Schwefelsäure geleiteten Wasserstoffstrom …streichen, schliesst dann den Stopfen *k* und hierauf den Hahn *h* und wiegt …ss der Stopfen und Hahn gut geschmiert sein müssen, versteht sich von selbst. … zu 8—12 Bestimmungen dienen, weil man das Vorschreiten des Schwefels …kann. Das amalgamirte Kupfer stellt man sich dadurch her, dass man etwa …ferdraht in Stücke von 6 bis 7 mm Länge schneidet, dieselben mit Salpeter… …mit Quecksilber in Berührung bringt. Man verfertigt sich nun aus Stanniol …von 6 mm Weite, wie es bei der quantitativen Löthrohrprobe angegeben ist. …gewogen und die fein zertheilte Probe mittels einer Kapsel hineingegeben, dann …kt und wieder gewogen. Hat man nun das Rohr *m* mit Chlorcalcium gefüllt, …on *m* bis *m'* möglichst grobe Stückchen nimmt, und auch das Kugelrohr bis *d* mit …lt, so füllt man mit den amalgamirten Kupferstückchen das Entwickelungsrohr *a* …ft nun die gewogene Probe hinein … …llt das Rohr bis *f* mit amalgamirten …hen. Nun ist darauf zu sehen, da… …uecksilber den Boden der Röhre voll… …bedeckt; dies ist immer der Fall, wenn … …stückchen gut mit Quecksilber getränkt … Man verhindert dadurch, dass sich Theilchen … auf dem Boden absetzen. In diesem Falle …n die Theilchen ausser Berührung mit dem Queck… …kommen oder von später herabfliessendem …silber bedeckt werden und so der Einwirkung … …äure entzogen werden. Jetzt wird das …en *b* mittels eines dünnen Kautschukschlauches … …inem Wasserstoffapparat verbunden, und …sst einen Wasserstoffstrom 20—30 Min. lang du… …en ganzen Apparat streichen, wobei man …wasser in den Kugeln *d* erwärmt, um alle Luft au…eiben. Nun verbindet man die Röhren *m* *n* mit einem guten Kautschukschlauch, öffnet dann den Hahn *h*, und dann lockert man den …opfen *k*, so dass der Wasserstoff eben durchstreichen kann. Man lässt nun durch den Hahn *t* concentrirte Bromwasserstoffsäure in das Entwickelungsrohr fliessen, aber so, dass sie den Punkt *a* nicht übersteigt. Darauf ist besonders zu achten. Denn nimmt man zu viel Säure, so können leicht von den in der Flüssigkeit schwebenden Theilchen der Probe einige in das Röhrchen *f* gelangen, wo sie dem Einfluss des nascirenden Wasserstoffs und der Säure entzogen werden. Man erwärmt nun vorsichtig mit der Lampe, so dass man eine mässige Wasserstoffentwickelung erhält. Das Stanniol löst sich schnell auf, dass nach kurzer Zeit das feine Probemehl durch die ganze Flüssigkeit verbreitet ist. Bleiglanz und Zinkblende erfordern nur einige Minuten zu ihrer Auflösung; Schwefelkies, Kupferkies und Fahlerz 15 bis 20 Minuten. Ist die Auflösung vollständig, so lässt man noch etwas Säure einlaufen und kocht dann lebhaft auf, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Jetzt kocht man auch das Wasser in *d* und lässt dann den Wasserstoffstrom noch 15 bis 20 Minuten durchstreichen; dann verstärkt man den Wasserstoffstrom für einige Augenblicke und schliesst den Stopfen *k*, hierauf den Hahn *h* und wägt schliesslich das Rohr. Aus der Differenz der beiden Wägungen erhält man den entwickelten Schwefelwasserstoff. Es ist nothwendig, das amalgamirte Kupfer auch bei solchen Schwefelmetallen anzuwenden, welche von der Säure allein aufgelöst werden; denn sollte Schwefel durch oxydirende Substanzen, wie Eisenbromid, frei werden, so würde dieser durch das amalgamirte Kupfer wieder in Schwefelwasserstoff übergeführt werden. Man kann auch die Bromwasserstoffsäure zum qualitativen Nachweis von geringen Mengen Arsen und Antimon im Blei anwenden. Man walzt oder hämmert das Blei zu möglichst dünnen Blättchen, bringt dieselben in einen kleinen Kolben, setzt Bromwasserstoffsäure zu, und leitet den sich entwickelnden Arsenwasserstoff und Antimonwasserstoff durch ein an einer Stelle erhitztes Rohr nach der Methode von MARSH. Auch lässt es sich erwarten, dass man geringe Mengen Arsen im Kupfer und in Kupfererzen nachweisen kann. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2085—92. 24. [10.] Oct. Chem. Universitätslabor. von Californien.)

Eine neue für chemische Zwecke geeignete Form des Luftthermometers, von LANCELOT W. ANDREWS. (Fig. 19 und 20 Taf. V.) Das Thermometergefäss *a* hat etwa 1 ccm Inhalt und steht durch das enge Capillarrohr *bc* mit dem weiteren Rohr *Nd* von ca. 15 cm lichter Weite in Verbindung. In dem Konus an der Stelle *N*, wo das Rohr sich erweitert, befindet sich eine schwarze Glasspitze. Im breiten Theil des Rohrs *d* befindet sich ein ausgezeichnet geschliffener Glashahn. Dieses Rohr steht in Verbindung mit einem Kautschukschlauch, der, bei *e* verzweigt, mit dem geschlossenen Manometer *ghi* und mit dem Gummibeutel *f* communicirt. Vorausgesetzt dass der Theil *degf* des Apparats mit Quecksilber und der Theil *abc* mit trockener Luft gefüllt sind, so ist die Wirkungsweise des Instruments … Nehmen wir an, *a* besitzt irgend eine, aber eine bestimmte Temperatur, z. B. die … Queck-

silbers, so wird zunächst durch auf den Gummibeutel ausgeübten Schraubendruck das Quecksilberniveau genau bis zur fixen Marke *N* (der Glasspitze) gebracht und alsdann die Höhe der Quecksilbersäule im Manometer *h* beobachtet. Durch Erwärmen des Luftgefässes auf eine höhere Temperatur wird natürlich das Niveau des Quecksilbers unter die Marke *N* herabgedrückt und kann durch erneuerten Schraubendruck auf den Gummibeutel *f* in die ursprüngliche Lage zurückgebracht werden. In der Weise kann man immer das Niveau genau in Berührung mit der Spitze erhalten, und dann zeigt das Manometer den augenblicklich im Luftgefäss herrschenden Druck an, woraus sich die Temperatur berechnen lässt. (Vgl. das Original.) Sehr bequem ist es, ein für alle Mal die Scalengrade des Manometers (als Abscissen) mit den entsprechenden Drucken und Temperaturen (als Ordinaten) graphisch darzustellen, dann braucht man eine Scalenangabe nur mit der Curve zu vergleichen, um sofort ohne Rechnung die angezeigte Temperatur ablesen zu können. Da die Luft in dem Manometer nicht immer dieselbe Temperatur besitzt, ist es erforderlich, diese Temperatur mittels eines an *i* angelegten Thermometers zu messen und die Scalenablesung danach zu berichtigen. In einem vom Vf. benutzten Instrument beträgt z. B. diese Correction 5 mm auf jeden Grad unter oder über eine bestimmte Temperatur und wird als constant für alle Theile der Scala angenommen. Der durch diese Annahme begangene Fehler ist bei richtig gewählten Dimensionen des Manometers verschwindend klein. Das Manometer hat in runden Zahlen folgende Dimensionen. Die untere Kugel *g* fasst 8 ccm, die obere Kugel *i* 6,5 ccm, das Rohr zwischen beiden 1,5 ccm, die Scala ist 320 mm lang und in Millimeter eingetheilt. Die Grenzen der Anwendbarkeit liegen ungefähr von 300 bis 580°. Figur 19 stellt im Durchschnitt den Mechanismus dar, welcher zum Quetschen des Gummibeutels dient.

Das Instrument kann von Dr. Geissler, Nachfolger Fr. Müller in Bonn bezogen werden. (Ber. Chem. Ges. **14.** 2116—40. 24. Oct. [18. Sept.] Bonn.)

Apparate zur Gasanalyse von G. Lunge Fig. 23 Taf. V zeigt einen Apparat für die Herstellung und Aufbewahrung von luftfreiem Alkohol (welchen Vf. zur Absorption des Stickoxyduls [S. 770] benutzt. Ein sehr starkwandiger Kolben von 200 ccm Inhalt ist mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossen, welcher einen Hahntrichter und ein capillares Gasausströmungsrohr mit Quetschhahn trägt. Die Flasche wird mit absolutem Alkohol gfeüllt und bei geöffnetem Quetschhahn im Wasserbade erhitzt, bis man sicher sein kann, dass alle Luft aus dem Alkohol durch Kochen desselben ausgetrieben ist. Hierauf giesst man in den Hahntrichter Quecksilber und lässt dasselbe in die Flasche einfliessen, bis der Alkohol aus der capillaren Spitze austritt. Man schliesst den Quetschhahn, lässt aber den Glashahn offen und schliesst denselben erst nach dem vollständigen Erkalten des ganzen Apparates.

Fig. 24 ist eine Gaspipette, welche von der gewöhnlichen (von Ettling, Doyère und Hempel) etwas verschieden ist. Die Kugel *e* dient zur Aufnahme des Gases und des Absorptionsmittels; sie wird mit dem Messinstrumente (dem Eudiometer Fig. 22) durch das gebogene Capillarrohr (Thermometerrohr) *f* und den Kautschukschlauch *h* verbunden. Die senkrechte Abzweigung *g*, für gewöhnlich durch ein Glasstäbchen verschlossen, dient zum bequemen Einfüllen der Absorptionsflüssigkeiten. An dem weiteren Verbindungsrohr zwischen den Kugeln *e* und *k* befindet sich die Abzweigung *i* mit Kautschukschlauch und Quetschhahn. Das Ganze ist aus sehr starkem Glase gemacht, mittels weniger Eisenklämmerchen und Schräubchen an ein passend ausgeschnittenes Holzgestell befestigt und alle bleibenden Kautschukverbindungen mit dünnem Eisendraht fest verschnürt. Solche Pipetten können zur Behandlung der Gase mit allen flüssigen Absorptionsmitteln, sowie auch für das Studium des Verhaltens der Gase in Berührung mit gewissen Flüssigkeiten dienen. Für feste Reagentien, z. B. Kalikugeln, dient die Pipette Fig. 21, deren Construction aus der Zeichnung auch ohne Beschreibung erhellt. — Soll die Pipette mit luftfreiem Alkohol gefüllt werden, so wird sie zuerst durch *k* vollständig mit Quecksilber gefüllt, bis dieses aus *g* und *h* überläuft; dann wird das Glasstäbchen in *h* eingesteckt und in den Schlauch von *g* die Spitze *d* des Alkoholapparates Fig. 23 eingeführt. Wenn man nun die Hähne *b* und *c* von Fig. 23 und zugleich *i* von Fig. 84 öffnet, so strömt beliebig viel Alkohol in die Kugel *e*, während Quecksilber bei *i* ausfliesst. Man zieht dann *d* heraus, verschliesst *g* sofort durch ein Glasstäbchen und kann nun das Gas in die Pipette überführen. — Wenn man die Pipette mit Reagentien beschicken will, welche Berührung mit der Luft vertragen, so füllt man sie mit Quecksilber, setzt auf *g* einen kleinen Trichter, füllt das Reagens ein und saugt es durch Ausfliessenlassen von Quecksilber aus *i* und *e* hinein. Sollte aus Versehen etwas Luft mit eintreten, so giesst man Quecksilber in *k* ein, verdrängt so die Luft aus *e* durch *g* und verschliesst letzteres, sobald das Reagens auszufliessen beginnt. — Für die Absorption von Sauerstoff nimmt man am besten die Pipette Fig. 21. Man führt den Platindraht einer Kalikugel in das Auslaufrohr *i'* ein, welches eben durch den Kautschukstopfen hindurchtritt, drückt letzteren fest ein, füllt die Pipette mit Quecksilber und bringt in der eben beschriebenen Weise durch *g'* eine ganz concentrirte Lösung von Pyrogallol in 0,5—1 ccm Wasser ein, welche erst im Innern des Apparates auf die Kalikugel einwirkt und sie theilweise auflöst.

Diese Apparate haben sich beim Gebrauche als sehr zweckmässig erwiesen und können für

die Gasanalyse im Allgemeinen empfohlen werden. Das Ablassen von Quecksilbers aus i ermöglicht ein Uebersaugen des Gases durch das Capillarrohr f, wenn der Druck im Schenkel l des Eudiometers dazu nicht mehr ausreicht, weil die Reibung des Gases zu gross ist z. B. bei Benetzung mit Lauge oder bei theilweiser Verstopfung der Capillare durch feste Ausscheidungen.

Fig. 22 zeigt das Eudiometer, dessen sich Vf. bei seinen Arbeiten bedient hat, und welches sich auch für viele andere Fälle verwenden lässt. Es ähnelt in der Hauptsache dem HOFMANN'schen Vorlesungs-Eudiometer, von dem es sich durch folgende Einrichtungen unterscheidet. Unterhalb der Theilung des Schenkels m ist ein Glashahn n angebracht, dessen äusseres Rohr ein wenig nach oben gebogen und mit einem kurzen Stückchen Kautschukschlauch überzogen ist. Das hierdurch gebildete Becherchen wird, nachdem das Eudiometer mit Quecksilber gefüllt worden ist, durch augenblickliches Oeffnen von n zum Ueberlaufen gefüllt. Dann lässt man durch o das Quecksilber aus dem offenen Schenkel l auslaufen und führt das (am besten capillare) Leitungsrohr, aus welchem das einzuführende Gas schon ausströmt, in den Kautschukbecher bei n ein, wobei ein wenig Quecksilber herausgedrängt, aber gar keine Luft mit eingeführt wird. Wenn man nun, bei offenem Hahne o, den Hahn n behutsam öffnet, so steigt das Gas in dem Schenkel m auf und wird wie gewöhnlich nach Gleichstellung des Quecksilberniveaus gemessen. Will man jetzt ein zweites und drittes Gas einführen, so füllt man das Becherchen bei n von neuem durch augenblickliches Oeffnen dieses Hahnes und verfährt wie oben. Die Theilung des Schenkels m beginnt von dem Hahne p und umfasst 100 ccm, in Zehntel getheilt.

Das Eudiometer dient nur zum Messen und eventuell zum Entzünden von Gasmischungen durch die oben eingeschmolzenen Platindrähte. Behufs aller anderen Reactionen werden die Gase in Gaspipetten der oben beschriebenen Art übergeführt, wozu an der Spitze des Schenkels m ein besonders sorgfältig gearbeiteter Glashahn p mit capillarer Ausströmungsspitze angebracht ist, auf welcher wiederum ein Kautschukbecherchen, mit Draht dicht verbunden, steckt. Dieses wird mit Quecksilber gefüllt und das **U**-förmige Thermometerrohr r hineingedrückt, wobei sich letzteres ebenfalls mit Quecksilber füllt. (Dieses ist von der HEMPEL'schen Gasbürette entnommen.) Ebenso wird das Becherchen h (Fig. 22) erst mit Quecksilber gefüllt, und wenn man nun den anderen Schenkel von r hineindrückt, so ist eine luftfreie Verbindung hergestellt, welche am besten durch Schlingen aus feinstem Eisendraht gesichert wird. Nun führt man das Gas aus m in die (vorher mit dem anzuwendenden Reagens beschickte) Pipettenkugel e über, indem man Quecksilber in l eingiesst und nöthigenfalls solches aus i ablässt, bis Quecksilber aus r, h und f in e eintropft. Die Wirkung des Reagens in e auf das Gas kann man durch Hin- und Herbewegen steigern, was die Kautschukverbindungen gestatten, selbst wenn die Schenkel von r, wie das sein sollte, bei h und p Glas auf Glas stossen. Wenn man die Einwirkung auf das Gas bei höherer Temperatur untersuchen will, so nimmt man die Pipette vom Eudiometer ab, wobei das Gas durch das Quecksilber in f abgeschlossen ist, steckt ein Glasstäbchen in den Becher h und setzt die Pipette in ein Luftbad u. dgl. Um das Gas nach beendeter Reaction und nach dem Erkalten zu messen, füllt man h wieder mit Quecksilber auf und führt den freien Schenkel von r ein, so dass auch jetzt keine Luft eintreten kann. Dann saugt man das Gas aus e nach m zurück, indem man p öffnet und Quecksilber aus o ablaufen lässt, bei grösserem Reibungswiderstande auch solches in k nachgiesst. Hierbei ist freilich Folgendes zu beachten. Schon des genauen Ablesens wegen ist es besser, wenn nichts von dem flüssigen Reagens in das Eudiometer kommt; ferner würde dies jedesmal eine Reinigung desselben erforderlich machen, und endlich kommt es oft darauf an, dass ein früher angewendetes Reagens sich nicht mit einem späteren mische. Man öffnet daher besser beim Zurücksaugen des Gases den Hahn o nur wenig, damit das Gas nicht zu schnell hinüberströmt, und schliesst p sofort, wenn die aus der Pipette nachkommende Flüssigkeit bis an das Ende des horizontalen Theiles von r gekommen ist. Der Inhalt der kleinen Gassäule von diesem Punkte bis an den Hahn p beträgt kaum $^1/_{50}$ ccm und ist somit ohne merklichen Fehler zu vernachlässigen. Man sieht sofort, dass sich dieses Eudiometer, ausser zu gasanalytischen Arbeiten und zu Versuchen über die Reactionen von Gasen auf einander und auf andere Körper, auch zur Messung des Stickstoffs in der Elementaranalyse verwenden lässt, mit ebenso grosser Bequemlichkeit, wie die neuerdings hierfür aufgekommenen Formen. (Ber. Chem. Ges. **14**. 2192—96. 24. Oct. [24. Sept.] Zürich.)

Ueber einen Apparat zur fractionirten Destillation von WALTHER HEMPEL. Zur Gewinnung eines hochgradigen Alkohols ist der in Fig. 25 Taf. V abgebildete Apparat sehr geeignet. A ist eine gewöhnliche Kochflasche, b eine weite Glasröhre, die vollständig mit grossen Glasperlen von etwa 4 mm Durchmesser angefüllt ist, c ein Dreiwegrohr, welches bei d mit einem Kühler in Verbindung gesetzt wird und bei e ein Thermometer trägt. Um die Perlen in dem Rohre b festzuhalten, braucht man dasselbe nur bei f vor der Glasbläserlampe etwas zusammenfallen zu lassen, so dass das Rohr b an dieser Stelle verengt wird. Die Perlen schichten sich dann beim Einfüllen gewölbartig gegen die Glaswand und bleiben auch bei starkem Kochen der destillirenden Flüssigkeit fest in der Röhre sitzen.. Unter Anwendung dieser einfachen Einrichtung war es dem Vf. möglich, mit einer Destillation Alkohol von 18 p. c. auf 95 p. c. zu ver-

centriren, ein Effect, wie er auch in der Technik nur mit den besten Apparaten erreicht wird. Selbstverständlich darf die Flüssigkeit im Kolben *a* nicht zu heftig sieden, da sonst in dem Rohre *b* keine genügende Abkühlung erfolgen kann. Als besonderer Vorzug dieses Apparates ist, abgesehen von dessen Billigkeit, hervorzuheben, dass derselbe sich mit Leichtigkeit vollkommen reinigen lässt und sich völlig indifferent gegen die meisten Reagentien verhält. (Ztschr. anal. Chem. **20**. 502—3. Ende Sept. Dresden.)

Ueber einen Apparat zur Illustrirung der Dissociation der Ammoniaksalze von D. TOMMASI. Dieser Apparat, von dem Vf. Dissocioskop genannt, wurde bereits S. 291 beschrieben. Fig. 1 Taf. VI giebt eine Abbildung desselben. (Ber. Chem. Ges. **14**. 353—54. 28. Febr.)

Keilcompensation an Polarisationsinstrumenten von SCHMIDT und HAENSCH (Fig. 2 und 3 Taf. VI). Vorliegende, durch Reichspatent geschützte Erfindung bezweckt eine wesentliche Vervollkommnung der Polarisationsinstrumente, welche denselben eine bei weitem grössere Genauigkeit verleiht und zugleich eine bei den bisher gebrauchten Instrumenten nicht vorhandene Controle der hierbei in Anbetracht kommenden optischen Hülfstheile gestattet. Die Erfindung bezieht sich lediglich auf diejenigen Apparate, bei denen die Beleuchtung mit weissem Licht (gewöhnlichem Lampenlicht) geschieht, und die mit der sogenannten Keilcompensation versehen sind, wie also namentlich die Polarisationsinstrumente nach SOLEIL-VENTZKE und dem neuen Halbschatteninstrumente mit Quarzkeilcompensation, ebenfalls für Lampenlicht. Die bekannte äussere Form eines solchen Apparates ist aus der Figur 2 Taf. VI, ersichtlich, während Fig. 3 die dazu gehörige Optik, als Grundriss gedacht, darstellt. Die von den einzelnen Theilen dieser Optik nach Fig. 2 heraufgezogenen punktirten Linien bezeichnen die Stelle der Axe, an denen diese Theile im Innern des Instrumentes ihren Platz haben. Dabei ist die durch die Gerade XX' angedeutete optische Axe zu gleicher Zeit die mathematische des Instrumentes.

Das Instrument führt nun einfach statt des an der Stelle e sitzenden Quarzblättchens e' die in Fig. 3 durch E' bezeichnete Keilvorrichtung ein, die in symmetrischer Anordnung genau so gearbeitet ist, wie die an der Stelle D befindliche Einrichtung von D'. Während man also früher ein Paar Quarzkeile und eine Compensationsplatte gebrauchte, bringen die Erfinder jetzt zwei Paar Quarzkeile ohne die Compensationsplatte in Anwendung.

Die bisherigen Keilcompensationen bestehen aus den erwähnten beiden mit ihren Hypothenusenflächen parallel in horizontaler Richtung gegen einander verschiebbaren Quarzkeilen von gleichem (nach derselben Richtung drehendem) Polarisationsmoment, und aus der hinter oder vor diesen Keilen befestigten Compensationsplatte e' von dem entgegengesetzt drehenden Polarisationsmoment. Die Dicke dieser Platte ist dabei so gewählt und justirt, dass die der Nullstellung der Keile, d. i. zugleich der Nullstellung des Instrumentes, entspricht, bei der man durch den Apparat zwei Felder, in derselben Farbe und mit derselben Intensität beleuchtet, wahrnimmt. Hätte man z. B. für die Anwendung zur Bestimmung der Drehwerthe verschiedener Flüssigkeiten eine Aenderung der Dicke von 0 bis 4 mm nöthig, so müsste ein jeder der beiden Keile (gleiche Länge und Symmetrie beider, wie bisher üblich, vorausgesetzt) bei seiner Verschiebung um die ganze Länge um 2 mm in der Dicke zunehmen. Von der Grösse dieser Verschiebung ist die Länge der Scala abhängig; die untere Grenze bildet diejenige Stellung, wo die Dicke der Keile zusammengenommen unendlich dünn ist, die obere Grenze diejenige Stellung, wo diese Dicke = 4 mm ist. Die praktische Unausführbarkeit der unteren Grenze nöthigte bisher zu dem Mittel der Compensationsplatte zu greifen, deren entgegengesetztes Drehungsmoment den Theil der Wirkung der Keildicke aufzuheben bestimmt war, der behufs praktischer Ausführbarkeit zu der theoretisch erforderten Stärke zugegeben werden musste.

Die Patentinhaber lassen nun diese Quarzplatte wegfallen und führen statt ihrer das zweite Keilpaar ein, von genau gleichen Verhältnissen aber entgegengesetztem Drehungsvermögen wie das erste. Von jedem Keilpaare ist der eine Keil unveränderlich im Instrument befestigt, kann also kürzer gehalten werden, der andere, rechtwinkelig zur Axe, horizontal beweglich. Von den in Fig. 2 mit nn bezeichneten Stellschrauben bewegt jede einen der beiden Keile. Die Anordnung der Scaleneinrichtung ist dieselbe wie bisher, nur dass statt einer zwei bewegliche Scalen (für jede Compensation eine) sein müssen. Ohne weiteres ist nun klar, dass man bei Anwendung dieser Verbesserung sich vollständig unabhängig von dem eigentlichen Nullpunkt der beiden Scalen macht, da ja für jeden Theilpunkt der einen Scala die Wirkung der Nullstellung des Instrumentes hergestellt wird, sobald man nur die andere Keilvorrichtung auf denselben Theilpunkt ihrer Scala einstellt.

Indem man zwischen verschiedenen Scalenintervallen ein und dieselbe Flüssigkeit untersucht, ist natürlich die Sicherheit dieser Untersuchung und die Genauigkeit des Resultates weit grösser, als die durch die frühere Methode erreichte. Dass diese Einrichtung in sich selbst die beste Controle der gleichmässigen Planität der schiefen Ebenen der Quarzkeile bietet, ist ebenfalls leicht begreiflich, indem die geringste Differenz der beiden Keilpaare für die gleiche Dicken-

stellung (gleiche Scalentheile) sofort durch Farben- und Intensitätsverschiedenheit der beiden durch das Instrument beobachteten Felder hervortreten würde und sich genau berechnen liesse durch die Grösse, um die man die eine Schraube *n* im positiven oder negativen Sinne drehen müsste, bis wieder Farbengleichheit und gleiche Beleuchtungsintensität beider Felder eintritt. Hierbei dient gegenseitig das eine Keilpaar als Compensator und Controleur für das andere. Wie wichtig diese auf die oben beschriebene Art ermöglichte Regulirung und Fehlerbestimmung für exacte Untersuchungen ist, geht aus der Thatsache hervor, dass bei Zugrundelegung des oben angeführten Zahlenbeispiels 0,1 ^{0} „ Drehungsvermögen als die minimale Genauigkeitsgrenze, wie man sie von einem guten Instrumente der Jetztzeit fordert, gleichbedeutend ist mit einer Verschiebung der Scala um 0,0016 mm. Die Anordnung der beiden Keilpaare braucht nicht immer die in der Zeichnung gewählte zu sein. Für den Effect ist es theoretisch völlig gleichgültig, ob die Compensation vor oder hinter der Untersuchungsröhre *m*, vor oder hinter der Quarzplatte *F'* liegt. Innerhalb des Raumes zwischen dem analysirenden und dem polarisirenden Nicol sind verschiedene Variationen in der Reihenfolge der Theile *m*, *F'*, *D* und *E'* möglich, und wäre die Einrichtung eventuell für alle diese Anordnungen benutzbar. (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zuck.-Ind. **18.** 747—49. Sept.)

Petroleumprüfer, von R. VETTE. (Taf. VI. Fig. 4. Längsschnitt, Fig. 5. Schnitt nach [illegible], Fig. 6 obere Ansicht. Dieser Apparat bezweckt die Prüfung des Petroleums auf seine Explosibilität durch ein unmittelbares Verfahren, insofern dasselbe nämlich diejenigen Gebrauchszustände nachahmt, welche das Petroleum thatsächlich in den Lampen zu erfahren hat. Die bisherigen Prüfapparate ermitteln nämlich den Temperaturgrad, bei welchem die ersten entzündlichen Hauche aus dem Petroleum sich entbinden. Notorisch sind nun diese ersten Hauche nicht unmittelbar das gefahrvolle Moment, es sind vielmehr gefahrvoll, explosionserregend, erst die Dunstpartien, welche dem Petroleum bei stärkerem Erwärmen entströmen. Angestellten Versuchen zufolge besteht nun keine durchweg constante Beziehung zwischen dem Temperaturgrade der ersten und der gefahrvollen Dampfbildung, deren Ermittelung ja doch das Endziel jeder Prüfung ist. Es beruht dieses in der höchst complexen und zugleich varianten Natur des Petroleums, und demzufolge konnen Petrolsorten von gleicher Entwickelungstemperatur der ersten Dämpfe beim Gebrauch doch sehr verschieden sein. Der Apparat bezweckt die Wiedergabe eines Bildes von dem thatsächlichen eventuellen Gefahrzustande, durch Vorführung der Erscheinung, wie sie [illegible] Lampen sich entfaltet. Dieses Princip wird dadurch realisirt, dass die [illegible] welche, wie solches sich herausgestellt hat, die Hauptursache der Dampf[illegible] ist entwickelten Dämpfe auf derjenigen Temperatur erhalten, d. h. ihre [illegible] wird, welche in der die Lampe umgebenden Luft factisch obwalten kann. [illegible] Klima und Aufstellung der Lampe eine sehr verschiedene, bei Decken[illegible] als z. B. bei kühl gehaltenen Flurlampen, und schliesst dieselbe [illegible] ein erhebliches Gefahrmoment eventuell in sich. Die Versuchs[illegible] Es wird zunächst das untere Wasserbad *A*, nachdem dasselbe bis [illegible] und das Thermometer in die Hülse eingesteckt worden, auf die [illegible] in der Lampe unterhalb des Brenners erreichte Dochtwärme vor[illegible] Verhaltnissen entsprechend auf 30 bis 35 ^{0} C. erwärmt. Nun wird [illegible] gesenkte und damit durch Bayonettverschluss verbundene kleine [illegible] Spitze des darin befestigten Stiftes gefüllt, darauf rasch der Mantel *C* [illegible] zweiten Wasserbade *D* umringt ist. Das Wasser in letzterem wird [illegible] Zimmertemperatur, leicht mit derselben Spiritusflamme angewärmt; [illegible] die Temperatur und ein Rührer *e* egalisirt solche. Nun überlässt man [illegible] der Wasserbäder auf der anfänglichen Höhe erhaltend, etwa [illegible] nach Verlauf von je 5 Minuten den im Dunstcylinder befindlichen [illegible] und ab und führt nun die inzwischen in Stand gesetzte Zünd[illegible] des Griffes *f* ein. Hierauf beurtheilt man, ob die gebil[illegible] überhaupt eine Reaction, beziehungsweise eine kräftige Wirkung [illegible] sich durch Hebung des oberen belasteten Ventiles *g* ankündigt. (Es bleibt [illegible] Druck ein Lampenbassin im Durchschnitt auf den Quadratcentimeter aus[illegible] Belastung des Ventils zu reguliren wäre. Auch die Einrichtung für [illegible] Inhalts von *C* ist leicht bewerkstelligt.) Nach Schluss dieser Prüfung [illegible] ab, luftet das Ventil und entfernt durch mehrfaches Auf- und Ab[illegible] Verbrennungsdunst. Der Oelbehälter wird nun entleert, ausgewischt, [illegible] Ausführung einer zweiten Prüfung sofort geeignet, wobei die Wasser[illegible] Temperaturen sehr rasch gebracht werden können. Die Kugeln der [illegible] vollständig in's Wasser tauchen. (D. P. 15492; Ind.-Bl. **18.**

Winkelzellenbatterie von REINIGER. (Fig. 7 und 8 Taf. VI.) Dieselbe hat sich nach einer Mittheilung von STIMMEL für ärztliche Zwecke als sehr brauchbar erwiesen. In den Zellen steht, wie der Querschnitt Fig. 7 zeigt, ein Zinkstab *Z* der Kohlenplatte *K* gegenüber. Als Erregungsflüssigkeit dient eine Lösung von 50 g Chromsäure in 1 l Wasser, mit 50 bis 80 g Schwefelsäure und etwas schwefelsaurem Quecksilber vermischt. Soll das Element ausser Thätigkeit gesetzt werden, so legt man es auf die Seite (vgl. Fig. 8), so dass nun die Erregungsflüssigkeit, ohne das Zink *Z* zu berühren, durch den Ausschnitt *L* der Wandungen zwischen den einzelnen Zellen sich wieder gleichmässig mischen kann. Die Einschaltung der einzelnen Elemente geschieht durch eine seitlich am Batteriekasten angebrachte Kurbel. (Pol. J. **241.** 272. Ende Aug.)

Ofen zur Erzeugung hoher Temperaturen, von FORQUIGNON und A. LECLERC. (Fig. 9 Taf. VI.) Dieser Ofen gleicht im Princip dem HEMPEL'schen, mit dem Unterschiede, dass eine Gebläselampe zum Heizen angewendet wird. Der Tiegel, welcher erhitzt werden soll, steht im Centrum der Heizkammer *A* und wird daselbst mittels eines dicken Platindrahtes gehalten. Um die grösste Wirkung zu erzielen, darf die Entfernung des Tiegels von den Wänden der Heizkammer nicht mehr als 2—3 mm betragen; der Tiegelboden befindet sich 10 cm über der Oeffnung *a*. Diese Heizkammer ist äusserlich mit Platindraht umwunden und ruht auf einer Platte von Chamotte *B*. Das dritte Stück des Ofens ist der Deckel *C*, der durch einen Henkel abgehoben werden kann. Er hat an seinem unteren Rand acht symmetrisch gestellte Oeffnungen, durch welche die Verbrennungsproducte austreten. Als Wärmequelle kann man eine gewöhnliche Gasgebläselampe benutzen, welche man mit einem gebogenen Kupferrohr *d* versieht, letzteres wird direct in die untere Oeffnung der Heizkammer *A* eingepasst. Die Luftausströmungsöffnung hat einen Durchmesser von 2 mm, und der Gebläsedruck muss wenigstens 60—80 mm Quecksilber betragen. Gewöhnliche emaillirte Porzellantiegel oder auch solche von Biscuit schmelzen in diesem Ofen. Mit diesem Ofen hat Vf. 40 g weiches Eisen in 5 Minuten unter einem Gebläsedruck von 60 mm Quecksilber geschmolzen. Reines kohlenstofffreies Nickel schmilzt in 7 Minuten. Ist die Temperatur einmal geregelt, so hält sie sich beliebig lange mit grosser Beständigkeit. Die Steigerung oder Erniedrigung der Temperatur kann ganz allmälig oder, wenn man will, auch sprungweise geschehen. (Ann. Chim. Phys. [5] **23.** 548—52. Aug.)

Apparat zur Bestimmung des Nitroglyceringehaltes im Dynamit, von WALTHER HEMPEL. (Fig. 10 Taf. VI.) Durch ein festes eisernes Stativ *h* wird mittels des starken eisernen Armes *f* ein cylindrisches Glasgefäss *c* getragen, welches oben in eine Röhre ausläuft und unten in einer weiteren, durch einen Gummistöpsel verschliessbaren Oeffnung endigt. Dieses Gefäss ist etwa 5 cm weit und 9 cm lang. Der Stöpsel ist doppelt durchbohrt. Durch die eine Bohrung ist ein massiver Glasstab *q* geführt, welcher oben ein cylindrisches, am unteren Ende geschlossenes Glasröhrchen *k* trägt. In der anderen Durchbohrung steckt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr *l*, welches durch den Kautschukschlauch *m* mit der Glaskugel *e* verbunden ist. Diese ist durch einen Hahn *o* verschliessbar und trägt in ihrer oberen röhrenförmigen Oeffnung ein langes, oben geschlossenes Glasrohr *s*, welches als Manometer dient. Die Glaskugel wird durch den starken eisernen Arm *g* getragen. Ferner ist das cylindrische Glasgefäss *r* durch den Quetschhahn *i* und der Capillarröhre *p* mit einer Gasbürette ab verbunden, welche ebenfalls durch einen Quetschhahn *d* abschliessbar ist. Soll eine Nitroglycerinbestimmung ausgeführt werden, so trennt man zuvor die Gasbürette von dem Quetschhahn *d*, nimmt den Stöpsel *n* mit dem Röhrchen *k* heraus, wägt in letzterem 0,33 g der zu untersuchenden Stubstanz ab, giesst 5 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, setzt das Rohr mit dem Gummistöpsel wieder ein, verschliesst den Stöpsel durch die Sicherheitsvorrichtung und lässt nun durch Oeffnen des Hahnes *o* Quecksilber in das Glasgefäss *c* treten, um alle Luft zu vertreiben. Hierauf wird rasch geschlossen und durch Schütteln die Reduction zu Stickoxyd vollendet, was in wenigen Minuten geschehen ist. An dem Glasrohr *s*, welches mit seinem unteren Ende in Quecksilber taucht, lässt sich der Druck des in dem Apparate eingeschlossenen Gases bemessen. Ist die Reaction vollendet, so legt man die Gasbürette, nachdem sie vollständig mit Quecksilber gefüllt war, an und treibt das Gas aus *r* nach *l*, um es zu messen. Diese Methode ist auch zur Untersuchung aller Salpetersäureester anwendbar. Mit der grössten Leichtigkeit lässt sich der Stickstoffgehalt von Schiessbaumwolle, Celluloid etc. damit ermitteln. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 82—87. März. Dresden.)

Ueber einen einfachen Apparat zur Bestimmung der Dampfspannung leicht flüchtiger Substanzen, von WILH. THÖRNER (Fig. 11 Taf. VI). Die weithalsige, ca. 125 ccm fassende Flasche *BB* ist mit einem vierfach durchbohrten Gummi- oder, um auch mit Flüssigkeiten, die Gummi angreifen, experimentiren zu können, besser guten Korkstopfen luftdicht verschlossen. Durch die erste Durchbohrung ist das bis fast auf den Boden reichende, zweimal U-förmig gebogene und am unteren Ende des längeren Schenkels *M' M'* mit dem Abflusshahn *J* versehene Manometerrohr *MM'* eingeführt. Der schon erwähnte längere Schenkel *M' M'* ist entweder von *b* ab in Millimeter eingetheilt oder zweckmässiger mit einer leicht verschiebbaren Metall-

scala versehen. Die zweite Durchbohrung dient zur Aufnahme eines in 1/5 Grade getheilten Thermometers *DD*. In die dritte Stopfenöffnung ist das mit dem Hahne *H* versehene Cylinderrohr *TT'* eingesetzt. Dasselbe ist mit dem Korkstopfen *K* verschlossen, durch welchen das zweimal rechtwinklig gebogene Glasrohr *F* reicht, welches wiederum durch den Gummischlauch *G* mit dem ebenfalls zweimal rechtwinklig gebogenen Rohr *f*, das die letzte der vier Durchbohrungen ausfüllt, verbunden ist. Beim Gebrauch wird der Stopfen *K* entfernt, und darauf werden in das Gefäss *BB* ca. 25 ccm Wasser eingefüllt. Dann wird durch das Manometerrohr bei geschlossenem Hahne *J* Wasser angesogen, wobei dasselbe, den Gesetzen der communicirenden Röhren folgend, im Gefäss *B* und im Manometerrohr, wenn dasselbe nicht zu eng gewählt wurde, in fast gleicher Höhe bei *bb* stehen bleiben wird. Der so vorgerichtete Apparat wird dann in ein mit Wasser gefülltes und mit einem Thermometer versehenes Glasgefäss *AA* gestellt. Wenn beide Thermometer gleiche Temperaturen anzeigen, werden bei geschlossenem Hahne *H* ca. 6—8 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit (Petroleum) in das Cylinderrohr *T* eingefüllt und der ganze Apparat darauf durch den Kork *K* fest verschlossen. Der hierbei im Apparat entstehende geringe Druck von ca. 15 mm wird durch vorsichtiges Ausfliessenlassen von einigen Tropfen Wasser durch den Manometerhahn *J* leicht wieder ausgeglichen. Dann öffnet man den Hahn *H*, wobei die Untersuchungsflüssigkeit in das Gefäss *B* fliesst, schwenkt, wenn erforderlich, einigemal um und liest nach etwa fünf Minuten, wenn der Druck constant geworden, die Höhe der Wassersäule im Manometer nach Millimetern und die Temperatur ab. Dass das Trichterrohr *T* auch durch ein passendes Chlorcalciumrohr und die beiden Hähne *H* und *J* durch Gummischlauch und Quetschhahn ersetzt werden können, und dass dem Manometerrohr *MM'*, je nachdem mit sehr leicht oder schwerer flüchtigen Substanzen gearbeitet werden soll, eine entsprechende Länge gegeben werden muss, braucht wohl kaum noch erwähnt zu werden. (Rep. anal. Chem. **1.** 245. 15. Aug. Osnabrück.)

Ueber ein einfaches kleines Dampfstrahlgebläse für chemische Laboratorien von Wilh. Thörner (Fig. 12 Taf. VI). Der in einem kleinen circa 1—2 l Wasser fassenden, vortheilhaft mit einem Sicherheitsventil versehenen Dampfkessel, wie derselbe in den meisten Laboratorien wohl vorhanden, oder doch leicht zu beschaffen sein dürfte, erzeugte Dampf wird bei einem Druck von etwa 1/3 Atmosphäre durch einen mit Draht befestigten starken Gummischlauch nach dem aus Glas construirten Gebläse *A* geleitet. Dieses Gebläse ist durch die Gummidichtung *F* mit dem nicht zu engen Kühler *BB* und dieser wiederum mit der zweihalsigen Woulfe'schen Flasche luftdicht verbunden. Aus dieser Woulfe'schen Flasche, welche als Windkessel und gleichzeitig zum Aufsammeln des condensirten Wassers dient und daher den Verhältnissen entsprechend gross zu wählen ist, kann die zusammengedrückte Luft nach dem kleinen Gebläse etc. etc. durch das Glasrohr *E* weiter geleitet werden. Der im Dampfkessel erzeugte, unter Druck stehende Dampf strömt, wenn das Gebläse in Thätigkeit gesetzt wird, mit grosser Heftigkeit aus der feinen, etwa 1 mm weiten Oeffnung *c* direct in die conische weite etwa 2—2,5 mm Verjüngung *d* ein. Hierdurch wird Luft mitgerissen, welche durch *b* in genügender Menge in den Apparat eintreten kann. Die Wasserdämpfe werden hierauf in dem Kühler *B* wieder condensirt, während die mitgerissene Luft sich in der als Windkessel dienenden Woulfe'schen Flasche ansammelt und zu den verschiedensten Operationen benutzt werden kann. Hat man an der zweihalsigen Flasche *D* eine Marke angebracht, bis zu welcher der im Dampfkessel befindliche Wasservorrath, resp. reicht, so kann ein vollständiges Auskochen des Dampfkessels, auch ohne Wasserstandsrohr, bei einiger Aufmerksamkeit kaum noch stattfinden. An Stelle des ganz aus Glas angefertigten Gebläses *A* kann selbstredend auch ein aus einem durchbohrten Stopfen, einer weiteren, unten verjüngten, und zwei engeren Glasröhren zusammengesetzter Apparat *G* benutzt werden, immer aber muss man darauf achten, dass das Verhältniss der Ausströmungsöffnung zu der Verjüngung ein richtiges ist, was nach einigem Probiren leicht getroffen werden kann, und dass die erstere stets genau über der letzteren steht. (Rep. anal. Chem. **1.** 246. 15. Aug.)

Metallisches Kupfer als Absorptionsmittel für Sauerstoffgas von Walther Hempel (Fig. 13 Taf. VI). Das Kupfer oxydirt in freiem Sauerstoff rasch bei Gegenwart einer Lösung von käuflichem, kohlensaurem Ammoniak, doch entwickelt sich dabei zu gleicher Zeit Kohlensäure. Letzteres wird aber verhütet, wenn man eine Lösung anwendet, welche aus gleichen Theilen einer gesättigten Lösung des in Stücken käuflichen, anderthalbfach kohlensaurem Ammoniaks und einer einfach verdünnten Lösung des Ammoniaks von 0,93 spec. Gew. besteht. Zur Ausführung der Analysen bedient man sich zweckmässig einer einfachen Gasbürette und einer Pipette für feste Absorptionsmittel, deren Handhabung von mir früher ausführlich beschrieben wurde. In der Anordnung, wie die Figur zeigt, ist *A* die einfache Gasbürette, welche durch das Capillarrohr *f* mittels der kurzen Gummistücke *i* und *d* mit der Absorptionspipette *C* verbunden ist. Die Gasbürette wird vor dem Versuch mit dem zu analysirenden Gase gefüllt. Der cylindrische Theil *m* der Absorptionspipette ist mit kleinen Röllchen aus Kupferdrahtnetz möglichst voll gestopft und enthält so viel von der Ammoniaklösung, dass dieselbe, wenn der Apparat nicht gebraucht wird, ungefähr bei *f* in dem Ver-

bindungsrohre steht, so dass nur eine sehr geringe Schicht der Ammoniaklösung der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt bleibt. Da ferner Kork- und Gummistopfen unter der Einwirkung concentrirter Ammoniakflüssigkeiten sehr stark leiden, so giesst man vor dem Einfüllen der Ammoniaklösung, nachdem die Kupfernetze und der Kork *K* an ihre Plätze gebracht worden sind, von *c* aus etwas stark erhitztes, geschmolzenes Paraffin in die Pipette. War das Paraffin heiss genug, so sammelt es sich fast vollständig bei *l* und bildet dort eine mehrere Millimeter dicke Schicht, die den Stopfen von der Flüssigkeit isolirt. Ist der Apparat in der aus der Figur ersichtlichen Weise zusammengestellt, so braucht man zum Zweck der Absorption nur den Quetschhahn *d* zu öffnen und durch Heben der Niveauröhre *a* das Gas in die Pipette zu treiben. Nach 5 Minuten lang dauernder Berührung zwischen Kupfer und Gas ist aller Sauerstoff absorbirt. Der Gasrest wird in die Bürette zurückgeführt und gemessen. Der Apparat ist sofort zu neuer Verwendung bereit, wenn nicht sehr bedeutende Quantitäten Sauerstoff absorbirt wurden, andernfalls ist es besser, die Pipette einige Zeit ruhig stehen zu lassen, da zur vollständigen Lösung beträchtliche Mengen von Kupferoxyd, resp. Oxydul, einige Zeit erforderlich ist, gute Wirkung aber nur dann stattfindet, wenn blankes metallisches Kupfer vorhanden war. (Ztschr. anal. Chem. **20.** 499—501. Ende September. Dresden.)

Vorrichtung zum Auswaschen von Niederschlagen, von M. ANDREJEFF. Der Apparat erinnert im Allgemeinen an die Vorrichtung GAY-LUSSAC's, leistet aber wesentlich bessere Dienste. In einem Kolben oder einer einhalsigen Flasche *A* (Fig. 14 Tafel VI) stecken dicht 2 Röhren verschiedenen Calibers (etwa 1 : 4), deren eine *efgh* von grösserem Durchmesser als Abflussröhre für Wasser, die andere *abcd* zur Luftzufuhr dient. Letztere ist am unteren Ende aufwärts gebogen, die Bugstelle *c* liegt im gleichen Niveau mit dem auszuwaschenden Niederschlag im Trichter *C*, das Röhrenende *d* aber in solcher Höhe, wie sie der gewünschten Wasserhöhe am Trichter entspricht. Wird bei *a* in die Röhre geblasen, so beginnt Wasser durch die Abflussröhre zu laufen, was so lange andauert, bis die Wasserhöhe im Trichter das Niveau von *d* erreicht. Alsdann stellt sich das Wasser zunächst im Röhrenstück *bc* beiläufig in gleiche Höhe mit *d* und dem Wasserstand im Trichter, und der Wasserabfluss hört auf. In dem Maasse, als das Wasser im Trichter sinkt, verschiebt sich auch das Niveau im Knie *bc*; ist es bis auf *c* gesunken, so dringt Luft ein, und das Spiel beginnt von neuem. Durch Verkürzung oder Verlängerung des Kniees *cd* können die Pausen zwischen den aufeinanderfolgenden Abflüssen grösser oder kürzer gemacht werden, was sich leicht in der Art bewerkstelligen lässt, dass man zum Kniestück selbst ein Stück Kautschukröhre verwendet, deren gläsernes Endstück mittels Kautschukringen an die Abflussröhre befestigt wird (Fig. 15.) Durch Anbringen eines Kautschukschlauches an der Abflussröhre kann man auch diese nach Belieben länger und kürzer machen. (Z. rusk. chim. obsc. **13.** 235—237. März. 1881.)

Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen,

von

CARL V. THAN.

(Fortsetzung.)

Durch den ersten Act wird ausser der Aenderung der inneren Energie die Wärmemenge APV, durch den zweiten $8{,}98\,Apu = {}^2/_3\,APV$ erzeugt. In dieser leichter verständlichen Weise habe ich den complicirten Vorgang in meiner früheren Arbeit ausgedrückt*

Löst man die durch diese Betrachtungen erhaltenen drei Gleichungen (1), (2), (3) in Bezug auf ΔJ auf, so erhält man:

$$\Delta J = E_c, \qquad \Delta J = E'_p - APV, \qquad \Delta J = E''_p - (1 + {}^2/_3)APV.$$

Durch Vergleichung derselben unter einander folgt:

(4) $$E_c = E'_p - APV,$$

(5) $$E_v = E''_p - (1 + {}^2/_3)APV,$$

(6) $$E'_p = E_v + APV,$$ ferner:

(7) $$E'_p = E''_p - {}^2/_3\,APV.$$

---

* WIED. Ann. **13.** 101—3. In diesen Aufsatz haben sich leider kleine Schreibfehler in der Bezeichnung eingeschlichen. Die Glieder Apu sollten überall mit A_1pu bezeichnet sein, wo $A_1 = {}^1/_{424}$ ist. Auf S. 103 muss statt 375,43 gelesen werden 575,43, in der 17. Reihe i statt l, ebenso im linken Gliede der darauf folgenden Gleichung.

Nach diesen Gleichungen kann man die Ergebnisse der verschiedenen Beobachtungen vergleichen. Da aber dieselben auf der Voraussetzung beruhen, dass die Anfangs- und Endzustände bei allen Versuchen gleich sind, müssen wir vor allem die Resultate jener Versuche, bei welchen die Grenztemperaturen von 0° verschieden waren, auf diese Temperatur reduciren. Bezüglich des Druckes braucht man keine Reduction auszuführen, da der Anfangsdruck bei allen Versuchen derselbe war, und der Enddruck ohnedem von keinem messbaren Einflusse ist. Glücklicher Weise sind die erwähnten Reductionen leicht möglich, da die betreffenden Forscher die Versuche mit allen Details veröffentlicht haben. Leider ist dies mit den in der neueren Zeit durch BERTHELOT (C. r. 41. 1241) gemachten Messungen über die Bildungswärme des Wassers nicht der Fall, weshalb dieselben hier nicht berücksichtigt werden können. Um diese Reduction der Verbrennungswärmen $E_{t_2}^{t_1}$, welche bei der Anfangstemperatur t_1 und der Endtemperatur t_2 bestimmt wurden, auf 0° vorzunehmen, muss man Folgendes überlegen.

Da die Gase vor der Verbrennung mit der Temperatur der Luft t in die Verbrennungskammer gelangt sind, enthielten sie, wenn w das Gewicht, c die specifische Wärme des Knallgases bedeutet, eine um wct grössere Wärmemenge, als wenn sie mit 0° in das Calorimeter gelangt wären. Diese Wärmemenge muss also von der beobachteten abgezogen werden. Wenn ferner die Endtemperatur t_2 betrug, so enthielt das gebildete Wasser, da die Hälfte der Temperaturerhöhung von t_1 auf t_2 schon berücksichtigt worden, um $\frac{1}{2}w(t_1+t_2)$ mehr Wärme, als wenn dasselbe bis auf 0° abgekühlt worden wäre. Diese Wärmemenge muss also zu der beobachteten hinzu addirt werden. Ausserdem muss man auch jene sehr kleine Wärmemenge r hinzufügen, welche als latente Wärme der in dem leeren Raume des Calorimeters vorhandenen geringen Dampfmenge enthalten war. Endlich muss man das Gewicht des Wassers auf den luftleeren Raum reduciren, wie dies bei meinen und den Versuchen von SCHULLER und WARTHA schon geschehen ist. Letztere Reduction ist sehr annähernd für w Gramme Wasser durch Multiplication der beobachteten Verbrennungswärme mit 1.00106 (F. KOHLRAUSCH, Leitfaden der pr. Phys. [illegible]) zu erreichen. Wenn man die auf diese Art umgerechnete Verbrennungswärme mit E_0^0 bezeichnet, so hat man für alle diese Reductionen die Gleichung

$$E_0^0 = 1.00106\, E_{t_2}^{t_1} + \frac{1}{2} w (t_1 + t_2) + r - wct.$$

Schluss folgt.

[illegible] Anwendung von Niederschlägen 815. — Andrews, L. W., Luftthermo[illegible] [illegible] mit Schwefelwasserstoff 806. — Forquignon, und A. [illegible] Temperatur [illegible] — Hartung, A., Darst. und Anwendung der Bromwasserstoffs[illegible] [illegible] zur [illegible] 816; App. zur Best. des Nitroglyceringehaltes im [illegible] für Sauerstoffgas 814. — Ludwig, E., Bestimm. des Stickstoffes [illegible] zur [illegible] 808. — Müncke, K., Gaslampe zum Schmelzen [illegible] — Rosenfeld, M., Gewichtsveränderung der Körper 806. [illegible] 811. — Schuller, A., Quecksilberluftpumpe 801. — [illegible] Messungen 815. — Thörner, W., App. zur Best. der Dampfspan[illegible] — Tommasi, D., Dissociation der Ammoniaksalze 811. — Tresh, J. [illegible] 805. — Veith, R., Petroleumprüfer 812.

Redaction: Prof. Dr. Rud. Arendt.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig. — Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

№ 52. **Chemisches Central-Blatt.** 28. Decemb. 1881.

Erscheint wöchentlich, der Jahrgang mit 6–8 Tafeln, Sach- und Namen-Register, nebst system. Uebersicht.

Der Preis des Jahrgangs ist 30 Mark. Durch alle Buchhandlungen und Postanstalten zu beziehen

REPERTORIUM

für reine, pharmaceutische, physiologische und technische Chemie.

Dritte Folge. XII. Jahrgang.

Wochenbericht.

2. Allgemeine Chemie.

Berthelot, Ueber die *Verbrennungserscheinungen durch Stickoxyd.* Das Stickoxyd enthält mehr als 50 p. c. Sauerstoff, und dieser giebt, wenn er sich mit einem brennbaren Körper vereinigt, 21600 cal mehr, als freier Sauerstoff: Es scheint hiernach, dass das Stickoxyd die Verbrennung lebhafter unterhalten müsste, als der freie Sauerstoff. Gleichwohl geschieht dies nur unter besonderen Umständen, welche seit Anfang dieses Jahrhunderts bekannt sind und zu Vorlesungsversuchen benutzt werden, ohne dass bis jetzt eine genügende Erklärung dafür gegeben wäre. Mischt man Sauerstoff, Wasserstoff und Stickoxyd im Verhältniss $NO_2 + H_2 + O_2$, so bildet sich sofort Untersalpetersäure NO_4, während der Wasserstoff frei ausgeht. Die Ursache hiervon liegt jedenfalls in der ungleichen Verbindungstemperatur beider Gase, indem Sauerstoff sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Stickoxyd verbindet, Wasserstoff aber erst bei 500—600°. Allein diese Erklärung ist weniger entscheidend, wie es scheint, da bei der Verbindung von Stickoxyd und Wasserstoff eine grosse Menge Wärme (+ 19000 cal) frei wird, als $^2/_3$ von der Bildungswärme des Wassers (29500 cal); jedenfalls muss sich hierdurch die Temperatur des Systemes bis auf den Grad erwärmen, bei welchem sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff verbindet. Mischt man die Gase im Verhältniss $NO_2 + H_2 + O_4$, so dass für die Verbrennung beider Gase eine ausreichende Menge von Sauerstoff vorhanden ist, so ist das Resultat doch immer nur dasselbe, es entsteht nichts anderes, als Untersalpetersäure, mag man nun das Stickoxyd zu dem vorher bereiteten Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff, oder umgekehrt den Sauerstoff zu einem Gemenge von Wasserstoff und Stickoxyd zutreten lassen. Die hierbei entwickelte Temperatur berechnet sich auf Grund der bekannten specifischen Wärme der Elemente auf 927°, wenn man annimmt, dass die spec. Wärme der Untersalpetersäure gleich der Summe derjenigen ihrer Componenten ist. Hiernach erscheint eine Erklärung des Beobachtungsresultates schwer, wenn man nicht annimmt, dass die wirklich erzeugte Temperatur weit hinter der berechneten zurücksteht, d. h. dass die Untersalpetersäure eine höhere specifische Wärme als ihre Elemente besitzt, ähnlich wie die Chloride des Phosphors, Arsens, Siliciums, Zinns, Titans im gasförmigen Zustande. Wenn die Versuche über Quecksilber ausgeführt werden, so tritt als neues Moment die Verwandtschaft des Quecksilbers zur Salpetersäure und salpetrigen Säure hinzu. Die Menge des absorbirten Sauerstoffs beträgt dann ungefähr das Doppelte, aber der Wasserstoff verbrennt ebenfalls nicht.

Ein Gemenge aus Wasserstoff und Stickoxyd lässt sich, wie schon Berthelot und Davy gezeigt haben, weder durch den elektrischen Funken, noch durch einen brennenden Körper entflammen; eine hineingetauchte Kerze verlischt sogar. Wenn der Wasserstoff des Gemenges sich mitunter entzündet, so geschieht dies nur ausserhalb des Gefässes und auf Kosten der Luft, gleichwohl muss die Flamme der Kerze oder der elektrische Funken innerhalb des Gemenges eine Zersetzung des Stickoxydes in seine Elemente bewirken, denn diese Zersetzung tritt nach des Vfs. Versuchen bei 500—550° ein. Der Sauerstoff wird aber durch das Stickoxyd vollständig gebunden, ohne eine wenn auch nur theilweise

Verbrennung des Wasserstoffes zu bewirken. Die Reaction zwischen Wasserstoff und Stickoxyd tritt indessen dennoch ein, wenn man sie durch eine Reihe von elektrischen Funken bewirkt, allein sie erfolgt nur allmählich und pflanzt sich nicht durch das Gasgemenge fort. Ein in dieser Weise mit einem Gemenge zu gleichen Volumen $NO_2 + O_2$ ausgeführter Versuch, welcher 10 Minuten fortgesetzt wurde, ergab eine Verminderung des Gasvolums um die Hälfte. Nach Ablauf mehrerer Stunden war das Stickoxyd verschwunden, doch fanden sich noch einige Kubikcentimeter freies Wasserstoffgas, während sich gleichzeitig ein basisches Quecksilbersalz gebildet hatte. Hieraus folgt, dass der durch die elektrischen Funken abgeschiedene Sauerstoff theilweise zur Oxydation des Stickoxydes gedient hat; die hierdurch entstandene Untersalpetersäure ist zum Theil durch den Wasserstoff unter dem Einfluss des elektrischen Funkens reducirt worden, während ein anderer Theil zur Oxydation des Quecksilbers gedient hat. Kurz die Bildung der Untersalpetersäure bildet die Vermittelung zwischen der Zersetzung des Stickoxydes und der Oxydation eines Theiles des Wasserstoffs:

$$\text{I.}\quad NO_2 = N + O_2;$$
$$\text{II.}\quad NO_2 + O_2 = NO_4;$$
$$\text{III.}\quad NO_4 + 2H_2 = 2H_2O_2 + N.$$

Damit der Wasserstoff regelmässig oxydirt werde, ist nicht die Zersetzung des Stickoxydes [illegible] der Untersalpetersäure nöthig, eine sehr beständige Verbindung [illegible] ausserordentliche Temperatur verlangt. Hieraus erklärt sich [illegible] Flamme oder durch den elektrischen Funken veranlasste Verbrennung sich nicht fortpflanzt. Vf. hat dieselben Versuche mit einem Gemenge [illegible] Kohlenoxyd $NO_2 + C_2O_2$ ausgeführt. Dasselbe wird nach [illegible] durch den elektrischen Funken, als durch die Flamme einer Kerze [illegible] eine Reihe von elektrischen Funken, welche [illegible] vollständige Zersetzung bewirken. Nur [illegible] Kohlensäure verwandelt und die Verbrennung [illegible] dass sich sogar etwas Kohle auf den Platindrähten [illegible] Kohlenoxydgas arbeitet. Der Ueberschuss [illegible] zur Bildung von Untersalpetersäure und darnach von [illegible] Versuch ist die durch den elektrischen Funken [illegible] um die Verbrennung des Kohlenoxydes zu [illegible] Nähe des Funkens erniedrigt sich die Temperatur [illegible] eine Zersetzung des Stickoxydes, aber ohne [illegible] kann: der hierdurch freiwerdende Sauerstoff [illegible] Untersalpetersäure.

[illegible] welche mit Stickoxyd gemengt nicht ver[illegible] sich entzünden, so wird man nach den Ur[illegible] Es entflammen sich nicht:

[illegible] gleichen Volumen, $NO_2 + H_2$;
[illegible] gleichen Volumen, $NO_2 + C_2O_2$;
[illegible] $NO_2 + C_2H_4$;
[illegible] $NO_2 + C_2H_3Cl$;
[illegible] $NO_2 + C_4H_4H_2O_2$ [illegible].

[illegible] weder durch eine Flamme, noch durch den [illegible] Verhalten muss besonders für den Methyl[illegible] Menge Sauerstoff braucht und dieselbe [illegible] das, mit Stickoxyd gemischt, leicht verbrennt. [illegible] Gasgemenge, welche sämmtlich aus äquiva[illegible]

[illegible] Cyan: $4NO_2 + C_4N_2$.
[illegible] Acetylen: $5NO_2 + C_4H_2$.
[illegible] Aethylen: $6NO_2 + C_4H_4$.

[illegible] in einer Glasröhre durch eine Flamme bewirkt [illegible] Explosion. Dagegen treten sie durch den elektrischen [illegible] Heftigkeit ein. Die Ursache in den verschiedenen Ver[illegible] ist leicht zu erkennen: sie liegt in der Differenz [illegible] durch die auf Kosten des Stickoxydes verbrennenden [illegible] Temperaturen lassen sich ausrechnen, wenn man wie [illegible] specifische Wärme eines zusammengesetzten Gases gleich

der Summe derjenigen seiner Elemente ist, und dass jedes der letzteren, auf sein Molekulargewicht bezogen, dieselbe specifische Wärme besitzt wie der Wasserstoff, nämlich 6,8 für $H_2 = 2$ g. Die so berechneten Temperaturen sind ohne Zweifel nicht die wahren; allein man kann annehmen, dass sie relativ die richtigen sind, was zur Erklärung der Erscheinung genügt.

Gemenge, welche sich nicht entzünden, berechnete Verbrennungstemperaturen:

$NO_2 + H_2$ (Wasser gasförmig)	5900°
$NO_2 + C_2O_2$	6600
$3NO_2 + C_2H_3Cl$ (Wasser gasförmig)	5700
$4NO_2 + C_2H_4$ (Wasser gasförmig)	6300
$6NO_2 + (C_2H_2)_2H_2O_2$ (Wasser gasförmig)	6000
$2NO_2 + S_2$ bei 15°	6600

Gemenge, welche sich entzünden.

$4NO_2 + C_4N_2$	8500°
$5NO_2 + C_4H_2$ (Wasser gasförmig)	8700
$6NO_2 + C_4H_4$ (Wasser gasförmig)	7400
$6NO_2 + C_2S_4$	7500
$2NO_2 + C_2$	8200
$5NO_2 + P_2$	10200
$4NO_2 + PH_3$	8400
$2NO_2 + S_2$ zuvor auf 450° erhitzt	7050

Man bemerkt, dass die theoretische Verbrennungstemperatur des Schwefels bei 15° (6600°) der Grenze sehr nahe steht. Wenn der Schwefel in einem erhitzten Gefässe enthalten ist und bei einer Temperatur von 450° in Gasform erhalten wird, so verbrennt er, sobald man Stickoxyd von der gleichen Temperatur zutreten lässt. Die hier berechneten Verbrennungstemperaturen stehen im Allgemeinen denen nahe, welche sich für die Verbrennung im freien Sauerstoff berechnen; indem die überschüssige Wärme, welche durch Zersetzung des Stickoxydes entsteht, durch die Erhitzung des abgeschiedenen Stickstoffs compensirt wird. Aus der obigen Tafel lässt sich also mit Klarheit erkennen, dass die Eigenschaft eines Gases, in Stickoxydgas zu verbrennen, von der durch die Verbrennung entwickelten Temperatur abhängt. Besonders entscheidend ist hier die Vergleichung des Aethylens mit dem Methyläther: die Volumverhältnisse beider Gase sind gleich, und fast gleich sind auch die entwickelten Wärmemengen (451,1 u. 443,8), aber der Methyläther enthält noch die Elemente des Wassers, wodurch die Verbrennungstemperatur erniedrigt wird. Die Tabelle zeigt, dass kein Gasgemenge sich entzünden lässt, dessen theoretische Verbrennungstemperatur unter 7000° ist, während alle, deren Temperatur höher liegt, verbrennen oder detoniren. Wahrscheinlich ist dieser Umstand mit der vorgängigen Bildung von Untersalpetersäure verknüpft, woraus sich dann die Nothwendigkeit einer hohen Temperatur ergiebt. Anstatt dieses Gas aber durch eine hohe Temperatur zu zersetzen, kann es auch bei niedrigerer Temperatur durch eine chemische Reaction geschehen. Dieser Fall tritt beim Ammoniak ein. In der That lässt sich ein Gemenge von $3NO_2 + 2NH_3$ durch eine Flamme entzünden und detonirt nach Henry unter dem Einfluss des elektrischen Funkens. Die theoretische Verbrennungstemperatur (5200°) ist gleichwohl geringer, als die aller obigen Gemenge. Allein die Untersalpetersäure reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Ammoniak, und die Reaction wird durch Hinzuführung von Sauerstoff noch vereinfacht. In der Kälte entstehen hierbei Stickstoff und Ammoniumnitrit, welches bei höherer Temperatur in Stickstoff und Wasser zerfällt. Man hat demnach:

$NO_2 + O + NH_3 = N_2 + 3HO$ (Wasser gasförmig) entwickelt . . . + 98 000 cal.

Jedes Theilchen Stickoxyd, welches durch den elektrischen Funken unter Bildung von freiem Sauerstoff zersetzt ist, bewirkt also eine neue Reaction, welche Wärmeentwickelung hervorbringt und so die Verbrennung fortpflanzt. (C. r. **93**. 668—674. [7.*] Nov.)

8. Technische Chemie.

v. Tunner, *Darstellung des Eisens aus seinen Erzen in den Vereinigten Staaten.* Zu den Mittheilungen Lilienberg's und Smerling's über vorstehenden Gegenstand in Jern.-Cont. Ann. de 1881 macht Vf. zunächst die Bemerkung, dass der directen Darstellung des Eisens aus seinen Erzen ohne Zweifel keine hohe Wichtigkeit beizulegen sei,

da die Verhüttung der Eisenerze im Hohofen, verbunden mit der directen Verwendung des flüssigen Hohofenroheisens zum Bessemern oder Martiniren im Allgemeinen so einfach und ökonomisch sei, dass damit keine directe Methode der Darstellung einen Vergleich vortheilhaft bestehen könne. Allein wenn die bei dieser Methode gleichzeitig bewirkte Zurückhaltung des Phosphors in der Schlacke von besonderem Werthe sei, wie dies in Amerika der Fall, oder wo für den Hohofenbetrieb kein tauglicher billiger Brennstoff vorhanden, wie in den Alpenländern, so erlange die directe Methode eine specielle Wichtigkeit, durch welche sie unter geeigneten Umständen auch ökonomisch werden könne. Es erscheine nach den Erfolgen in Amerika mehr als wahrscheinlich, dass dieser Process zwar nicht allgemein, aber unter dafür günstigen Verhältnissen (namentlich bei reichen, nicht aber zugleich phosphorhaltigen Erzen und bei Mangel an tauglichem Brennstoff zum Hohofenbetrieb) doch in einiger Ausdehnung zur praktischen Geltung gebracht werden hönne. Obgleich dieser Process der Roheisendarstellung nicht ganz entbehren könne, so könne dadurch letztere doch auf ungefähr $^1/_4$ der schliesslichen Eisenmenge beschränkt werden, folglich unter Umständen, wo das zum Hohofenbetrieb taugliche Brennmaterial sehr kostspielig werde, ein willkommenes Mittel bieten, um mehr oder billiger Eisen produciren zu können. In dieser Beziehung habe die directe Eisendarstellung ein hervorragendes und voraussichtlich bleibendes Interesse, während die hierbei zugleich bewirkte Abscheidung des Phosphors infolge der raschen Fortschritte des Thomasirens an Wichtigkeit wesentlich verlieren dürfte. Bei directer Darstellung scheint der Blair'sche schachtofenförmige Reductionsofen mit dem ungleich vollkommener und rascher wirkenden Siemens'schen Rotator überall vertauscht zu sein, und hat man demselben schon im Jahre 1877 in Amerika solche Grösse gegeben, dass statt sonst 20, jetzt gegen 40 Ctr. Erze zur Charge genommen werden. Ferner werden in Amerika die erzeugten Blooms nicht ausgeschweisst und sofort auf fertiges Blech und Stabeisen verarbeitet, sondern nur als phosphorreines Material zur Erzeugung von Martinstahl verwendet, wofür die von den schwedischen Ingenieuren besuchte Hütte zu Tyrone bei Altona in Pennsylvanien ein Beispiel giebt. Der Rotator hat daselbst 11 Fuss Länge und 11 Fuss äusseren Durchmesser, ist zunächst $2^1/_2$ Zoll dick mit feuerfesten Ziegeln ausgemauert, dann 6 Zoll dick ausgekleidet mit einem Gemenge aus Erzen, Hammerschlag und Walzensinter. Rippenförmige Erhöhungen, durch mit Wasser gekühlte Eisenröhren gebildet, an zwei gegenüberliegenden Stellen am Futter befördern ein Vermengen der Charge beim Rotiren des Cylinders. Am geeignetsten für die Reduction ist reiches poröses Erz weder mit einem Uebermaass an Säuren noch an Basen, weil sonst das Futter zu stark angegriffen wird von ersteren, dagegen von letzteren wächst. Bei sauren Erzen muss deshalb ein Zuschlag von Kalkstein gegeben werden. Erz und Zuschlag werden auf das Korn von mittelfeinem Gries gebracht, die zugesetzte, am besten fette Steinkohle auf noch feineres Korn, Weizenkorn und darunter. Zu Tyrone verwendet man Brauneisenstein mit 55 bis 58 p. c. Eisen, 0,017—0,157 p. c. Phosphor, 0,016 bis 0,05 p. c. Schwefel, 4—10 p. c. Kieselsäure und 0,11—0,54 p. c. Kalkerde. Grösse der Charge 5500 Pfd. (4000 Pfd. Erz, 750 Pfd. Steinkohle, 250 Pfd. Kalkstein, 300 Pfd. Abstichschlacke von der vorhergehenden Charge), Chargendauer 6 St. 40 M., erhaltene Blooms 1745 Pfd., Gewicht der Blooms in Procenten des in den Erzen enthaltenen Eisens 77 p. c., Kohlenverbrauch per 1 t Blooms im Generator 1,6—1,7 t, desgleichen im Rotator 0,4—0,45 t, zusammen 2 t; 4 Chargen in 24 St., 4 Umdrehungen des Rotators per St., nur gegen Ende bei der Ballenbildung etwas raschere Umlaufsgeschwindigkeit. Anfangs steigert man bei reducirender Flamme die Hitze nicht bis zum Sintern oder gar Schmelzen von Erz oder Schlacke; nach stattgehabter Reduction aber steigert man die Hitze durch mehr Zuführung von Gas und Luft möglichst rasch so sehr, dass die gebildeten Eisenpartikeln zusammenzuschweissen beginnen, wobei der Schlackenzusatz diese vor Oxydation schützen soll. Erzeugungskosten 25 Dollars per t Blooms. Bei geregeltem Betriebe von 4 Rotatoren statt 1 würden sich die Arbeitslöhne wesentlich reduciren lassen, etwa von 10 Dollars auf 2,5—3 Dollars pr. t Blooms. Man hofft, die Erzeugungsmenge nahezu zu verdoppeln durch Einbringung der noch rothwarmen Erze vom Rösten in den Rotator. Dass Siemens die directe Darstellung des Eisens in England (Towcester) aufgegeben hat, wo einerseits für den Hohofenbetrieb der beste und billigste Brennstoff in beliebiger Menge und an phosphorarmen Erzen gerade kein Mangel vorhanden ist, wo andererseits aber die reichen Eisenerze aus Algier und Spanien eingeführt werden müssen, kann nicht befremden und darf durchaus nicht als Beweis für die Unbrauchbarkeit des directen Processes angesehen werden. (Ztschr. d. B.- u. H.-Ver. f. Steierm. u. Kärnth. 1881. 253; B.-H.-Z. **40.** 352—353. 16. Sept.)

C. Roberts, *Einfluss geringer Beimengungen fremder Körper auf die Eigenschaften der Metalle.* Für den Metallurgen ist es von höchster Wichtigkeit, den Einfluss zu kennen, welchen gewisse Beimengungen fremder Körper auf die physikalischen Eigenschaften der Metalle ausüben. Allerdings ist es bis jetzt noch nicht gelungen, die durch fremde Ele-

mente in den Metallen erzeugten Modificationen auf bestimmte Naturgesetze zurückzuführen. Den grossen Werth, welchen die Entdeckung dieser Gesetze für die Entwickelung der gesammten Technik haben würde, erkennt man, wenn man nur den Nutzen in Betracht zieht, welcher schon jetzt aus den wenigen bekannten Beziehungen von einzelnen Metallen und Metalloiden zu einander gezogen sind. Die Veränderungen, welche in der Natur der Metalle durch die gedachten Beimengungen erzeugt werden, sind grösstentheils physikalischer Natur und können unter Umständen die Festigkeit, Elasticität, Sprödigkeit, Schweissbarkeit, Schmiedbarkeit, Härte, Schmelzbarkeit und die chemischen Eigenschaften wesentlich modificiren. Am bekanntesten, weil am wichtigsten für die Technik, ist der Einfluss, welchen der in grösserer oder geringerer Menge vorhandene Kohlenstoff auf die physikalischen Eigenschaften des Eisens hat. Das aus dem Hochofen kommende Gusseisen, welches eine grosse Menge Kohlenstoff enthält, besitzt ganz andere Eigenschaften als der weniger kohlenstoffhaltige Stahl und das noch kohlenstoffärmere Schmiedeeisen. Durch den verschieden grossen Gehalt von Kohlenstoff erhält das Eisen so drei Naturen, welche sich scharf von einander unterscheiden. Jede der drei Modificationen hat für unsere Technik seinen eigenen Werth. Das Gusseisen oder der Stahl eignet sich für einzelne Zwecke gar nicht, für welche es kein besseres Material als das Schmiedeeisen giebt, während wiederum einzelne Eigenschaften des letzteren dasselbe für andere Fälle gar nicht oder doch viel weniger als Stahl oder Gusseisen brauchbar erscheinen lassen. Während so der im Eisen vorhandene Kohlenstoff eine äusserst segensreiche Rolle spielt, wird die Anwesenheit gewisser anderer Beimengungen sehr gefürchtet, da diese oft gerade die schätzbaren physikalischen Eigenschaften des Eisens aufheben. So werden auch nur wenige Mengen von Phosphor, Arsenik und Schwefel nicht gerne gesehen, da sie das Metall spröde, kaltbrüchig u. s. w. machen und es so modificiren können, dass es für viele Zwecke unbrauchbar wird. Der Vf. hat jüngst in einem Vortrage vor der „Royal School of Mines" in London interessante, weniger bekannte Thatsachen aufgeführt, welche den wichtigen Einfluss erkennen lassen, den selbst ganz unscheinbare Beimengungen auf die Eigenschaften und technische Verwerthbarkeit der Metalle ausüben.

Die Gegenwart von $^1/_{30000}$ Antimon im geschmolzenen Blei hat zur Folge, dass dasselbe an der Luft viel schneller oxydirt oder verbrannt wird, als die gleiche Menge geschmolzenen Bleies, welches kein Antimon enthält. Ferner ist Blei, welches mehr als $^7/_{100000}$ seiner Masse Kupfer enthält, zur Darstellung von Bleiweiss nicht zu verwerthen. Gold mit einem Gehalte von $^1/_{2000}$ Blei oder der gleichen Menge gewisser anderer Metalle ist so spröde, dass eine Stange von einem Zoll Durchmesser mit einem leichten Hammerschlage zerbrochen werden kann. Nyst in Brüssel fand kürzlich, dass gewöhnliches Gold durch einen Gehalt von $^{15}/_{10000}$ Silicium so weich wird, dass ein dünner Streifen sich durch sein eigenes Gewicht nach unten umbiegt, wie etwa ein Streifen Zink in einer Flamme. Kupfer mit einem p. c. Eisen besitzt nur noch 40 p. c. der elektrischen Leitungsfähigkeit des reinen Kupfers. Bis vor kurzem wurde das Nickel als ein Metall betrachtet, welches nicht gewalzt, geschmiedet und geschweisst werden könne, als Dr. Fleitmann fand, dass dasselbe durch einen Zusatz von $^1/_{10000}$ Magnesium diese für die Technik so werthvollen Eigenschaften erhält. Eine gewisse Gussstahlsorte, welche kein Magnesium enthält, bricht beim ersten Hammerschlage in Stücke, während dasselbe durch einen Zusatz von $^8/_{10000}$ Magnesium gut schmiedbar wird. Nickel mit einem Gehalt von $^3/_{1000}$ Phosphor ist ebenfalls schmiedbar. Auf der Pariser Ausstellung von 1878 machte sich unter den ausgestellten Platten von schwedischem Puddeleisen ein grosser Unterschied in Betreff ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Bruch bemerkbar. Der einzige Unterschied zwischen ihnen, welcher durch chemische Analyse festgestellt werden konnte, bestand darin, dass die guten Platten $^{20}/_{100000}$, die schlechten aber $^{21}/_{100000}$ Phosphor enthielten.

Die Grenze zwischen Schmiedeeisen und Stahl lässt sich nach der Angabe vieler Metallurgen auf Grund des vorhandenen Kohlenstoffes sehr genau feststellen und soll sich eine gewisse Schmiedeeisensorte schon durch einen Zusatz von $^{15}/_{10000}$ Kohlenstoff in härtbaren Stahl verwandeln lassen. Mit einem grösseren Gehalte als $1^1/_2$ % Kohlenstoff hört das Metall auf, schmiedbar zu sein und wird dann Gussstahl genannt. Versuche auf den London Siemens Steel Works ergaben, dass gewisse manganfreie Stahlsorten schon beim ersten Schlage mit dem Hammer zersprangen, während ähnliche Sorten mit nur $^8/_{10000}$ Mangan sich gut schmieden liessen. Aber nicht allein die Beimengungen fester Elemente, sondern auch die von Gasen sind im Stande, die physikalischen Eigenschaften der Metalle zu modificiren. Dieses Gebiet ist jedoch noch weniger durchforscht als das vorhergehende, da es sich hier noch dazu um Körper handelt, welche sich wegen ihrer Unsichtbarkeit und aus anderen Gründen der Beobachtung beim Experimentiren leicht entziehen. Es sei nur die eine bekannte Thatsache erwähnt, dass Eisen, welches in eine verdünnte Säure gelegt wird, einen Theil des durch die Zersetzung des Wassers frei werdenden Wasserstoffes aufzunehmen im Stande ist und dadurch spröde wird. Dies findet in grösserem

oder geringerem Grade bei dem Zusammenlöthen von Stahl- oder Eisenstücken statt und macht sich unter Umständen, z. B. beim Zusammenlöthen von Telegraphendrahtleitungen, aft in unangenehmer Weise bemerkbar. (Der Techniker 1881. 161; Pol. Not. **36.** 260—263. Sept.)

V. Deshayes, Ueber die *Rolle des Mangans in der Metallurgie.* Kein Körper unter den Metallen und Metalloiden (Silicium, Titan, Wolfram, Chrom, Phosphor) hat unter den Processen der modernen Metallurgie eine bedeutungsvollere Rolle gespielt, als das Mangan, und zwar infolge seiner ausserordentlichen Affinität zum Sauerstoff. Als dieser Körper im Jahre 1774 durch GAHN entdeckt wurde, ahnte niemand, dass dieses für sich so veränderliche Metall eine directe industrielle Verwendung finden könnte, und dass es einstmals namentlich in der Eisenindustrie eine so bedeutungsvolle Rolle spielen könnte, namentlich beim Bessemerprocess, sowohl wegen seiner oxydirenden Wirkungen, wie auch wegen der Eigenschaften, die er dem Stahl in Bezug auf Festigkeit, Dehnbarkeit und Elasticität verleiht. Als man das Mangan zum ersten Mal in einem relativ reinen Zustande gewann, glaubte man, dass es wohl höchstens ein Object für die Sammlungen im Laboratorium sein würde, aber nachdem man es als einen Bestandtheil des Spiegeleisens aufgefunden und auch in den besten deutschen und englischen Stahlsorten nachgewiesen hat, lenkte sich die Aufmerksamkeit der Techniker darauf. Jetzt bildet es als Ferromangan einen bedeutenden Fabricationsartikel. Seine Entstehung im Hohofen bedingt eine hohe Temperatur, eine passende Mischung der Erze und eine ausserordentlich basische Schlacke. Ausser seiner Verwendung in der Eisenindustrie ist das Metall auch wichtig geworden zur Darstellung der Kupfermanganlegirungen. Die ersten Verbindungen dieser Art wurden im Jahre 1848 von v. GERSDORFF und kurze Zeit darnach von SCHRÖTTER in Wien dargestellt, indem man ein Gemenge von Kupfer- und Manganoxyd im Tiegel mit Holzkohle reducirte. Es sind ziemlich dehnbare, sehr harte, sehr zähe und politurfähige Verbindungen. Ihre Farbe variirt zwischen weiss und rosa, je nach den relativen Mengen ihrer Bestandtheile. Sie sind besonders interessant in Bezug auf die Resultate, welche man erhält, wenn man sie zu gewissen Metallmischungen zusetzt. Bei der Affinage des Kupfers durch Oxydation bleibt in dem affinirten Metall immer ein kleiner Rest von Kupferoxydul, welchen man durch Zusatz von Kohle wieder beseitigen muss. MANHÈS benutzte die grosse Oxydabilität des Mangans und zeigte, dass wenn man dieses dem Kupferbade während der Affinage zusetzt, das Kupferoxyd reducirt wird. Zu diesem Zwecke werden neuerlich bestimmte Kupfermanganlegirungen fabricirt, welche in der Metallurgie des Kupfers dieselbe Rolle spielen, wie das Ferromangan in der Stahlfabrication. MANHES benutzt dieselben Legierungen beim Schmelzen der Broncen und des Messings und empfiehlt folgende Verhältnisse:

3—4 kg	Kupfermangan	für	100 kg	Bronze,
0,25—1 kg	„	„	„	Messing,
0,120—1,200 kg	„	„	„	Kupfer.

Die Legirung wird kurz vor dem Giessen zugesetzt, wobei man die Oberfläche des geschmolzenen Metalls mit Holzkohle bedeckt, um die Berührung mit Luft und die Bildung einer Manganschlacke zu verhüten. Nach MANHÈS scheint eine kleine Menge Mangan die Festigkeit und Dehnbarkeit der Bronze zu vermehren. Während die meisten Chemiker die Kupfermanganlegirungen darstellen, indem sie beide Metalle im status nascens (d. h. durch gleichzeitige Reduction ihrer Oxyde) zusammenbringen, ziehen es die Gebrüder HEUSLER zu Dillenburg (Nassau) vor, zuerst reines Manganmetall darzustellen, und dasselbe dann in bestimmten Verhältnissen mit anderen Metallen zu verbinden. Sie führen deshalb zuerst die Reduction von reinem Pyrolusit in grossen Graphittiegeln bei Gegenwart von Kohle und einer stark basischen Schlacke aus: Die Operation dauert etwa 6 Stunden in einem starken Coaksfeuer und das rohe Mangan enthält: 90—92 p. c. Mangan, 6—6,5 p. c. Kohle, 0,5—1,5 p. c. Eisen und 0,5—1,2 p. c. Silicium. Durch Affiniren lässt sich ein Mangan von 94—95 p. c. erhalten. Dieses Product dient nun zum Legiren. Das Metall ist weiss, krystallinisch, oxydirt sich an feuchter Luft langsam und legirt sich leicht mit Kupfer zu Kupfermangan, bestehend aus 70 Cu p. c. und 30 Mn. p. c. Dieses ist das Product, welches als Zusatz zu verschiedenen Broncen, Messing etc. dient. Eine Legirung von 80 p. c. Cu, 15 p. c. Mn und 5 Zn (Manganneusilber) ist weiss, dehnbar, lässt sich gut verarbeiten und nimmt eine ebenso schöne Politur an, wie das Nickelneusilber (Bronce aus Mangan, Zinn u. Zink). (Bull. Par. **36.** 184—91. 20. Aug., [9. Juni.] Terre-Noire.)

T. Sterry Hunt, Ueber die *Hydrometallurgie des Kupfers und dessen Trennung von edlen Metallen.* (Chem. News. **44.** 198—202. 21. Oct.)

Raimondi, *Der Magistral bei der amerikanischen Haufenamalgamation.* Unter dem Namen Magistral ist in allen Bergdistrikten des spanischen Amerika ein Gemenge von Kupferverbindungen bekannt, dessen wirkendes Agens, der Kupfervitriol, die Gewinnung

des Silbers nach der Methode der amerikanischen in der Kälte ausgeführten Amalgamation erleichtert. Der Vf. giebt nach Vorausschickung einiger geschichtlichen Notizen Mittheilungen über die Herstellung des Magistral, über die Zusammensetzung desselben und über die Wirkung beim Process der Amalgamation. (B. u. H. Z. **40.** 302—305. 12. Aug.)

Fr. Stolba, *Vernickelung von Stahl.* Wird Stahl oder adomirtes Gusseisen in eine siedende Lösung von Nickelammoniumsulfat (1 : 25) getaucht, so beginnt sich allmählich die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Eisenoxydhydrat zu trüben, während die betreffenden Eisengegenstände nach 20—40 Minuten vernickelt erscheinen. Bei Schmiedeeisen zeigt sich keine Wirkung. Der Nickelüberzug entspricht vollkommen der ursprünglichen Oberfläche der Eisengegenstände; er ist blank und glänzend bei polirten, matt bei matten Gegenständen, etwas gelblich von Farbe, fest haftend, so dass er mit Kreide gereinigt werden kann, ohne abgewischt zu werden. Eine Verstärkung der Nickelschichten gelingt so über eine gewisse Grenze hinaus nicht — im Gegensatze zur galvanischen Vernickelung. (Listy chem. **6.** 3—4. Oct. 1881. Prag, techn. Labor. d. böhm. Technik.)

Powell, *Fortschritte in der Vernickelung.* Man verwendet beim galvanischen Vernickeln in der Regel Doppelsalze von Nickel und Ammonium (Schwefel- oder Chlorverbindungen); doch befriedigten die damit erzielten Resultate nicht vollkommen und führten zu vielen Verbesserungsvorschlägen, unter denen die des Vf's. hervorzuheben sind; da dieselben angeblich die bisherigen Schwierigkeiten, gewisse saure oder neutrale Nickelsalze durch Elektrolyse zu zersetzen, beseitigen. Bekanntlich erleiden die vorgenannten alkalischen und neutralen Doppelsalze unter dem Einflusse des elektrischen Stromes nachtheilige Veränderungen und Zersetzungen, welche von der Stärke des Stromes und von der Dauer seiner Einwirkung abhängen und namentlich in gasförmiger Ausscheidung von Ammoniak an den Polen bestehen. Andererseits war es bisher nicht gelungen, einfache saure Nickelsalze für galvanoplastische Zwecke zu verwenden, weil man aus den Lösungen derselben keinen gleichmässigen und fest anhaftenden Niederschlag von Nickel erzielte; vielmehr geben die essig, weinstein- und citronensauren Salze, die Schwefel-, Selen-, Chlor- und ähnliche Nickelverbindungen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes einen mehr oder weniger grauen bis schwarzen, pulverförmigen Niederschlag, welcher durchaus nicht haftet. Durch eine Reihe von Versuchen hat nun Vf. gefunden, dass ein Zusatz von Benzoësäure zu einem der Nickelsalze (besonders wenn man eine entschieden alkalische Lösung anwendet) genügt, um einen schönen, silberweissen, harten, anhaftenden und gleichmässigen Ueberzug zu erzielen. Gleichzeitig wird die Lösung haltbarer, die Anoden lösen sich rasch und völlig und das specifische Gewicht der Flüssigkeit bleibt unverändert. Der Zusatz von Benzoësäure ist nicht ganz willkürlich, schwankt aber von 1—8 g per Liter der Lösung nach deren Beschaffenheit. Uebrigens kann man die Benzoësäure durch eines ihrer Salze, z. B. durch ihr Nickelsalz ersetzen und ebenso lässt sich ein solcher Zusatz auch für Lösungen des Cobalts, Mangans und anderer Metalle mit Vortheil verwenden. Der Erfinder empfiehlt unter Anderem folgende Zusätze für ein Bad von $4^1/_2$ l Inhalt:

1. Nickelsulfat 124 g; Nickelcitrat 93 g; Benzoësäure 31 g.
2. Nickelchlorür 62 g; Nickelcitrat 62 g; essigsaures Nickel 62 g; Nickelphosphat 62 g; Benzoësäure 31 g.
3. Nickelsulfat 93 g; Nickelcitrat 93 g; benzoësaures Nickel 31 g; Benzoësäure 8 g.
4. Essigsaures Nickel 94 g; Nickelphosphat 31 g; Nickelcitrat 93 g; Natronpyrophosphat 62 g; doppeltschwefligsaures Natron 31 g; Ammoniak 155 g.

Da die Benzoësäure sich nur schwer in Wasser löst, erhitzt man zweckmässig die Nickelsalze in einem angemessenen Wasserquantum und fügt die Benzoësäure während des Kochens zu; sie löst sich dann viel leichter mit den Nickelsalzen als in reinem Wasser. Der grosse Vortheil dieser neuen Entdeckung besteht darin, dass man nicht mehr an den Gebrauch gewisser chemisch reiner Salze gebunden ist. Vielmehr wird man zur Darstellung der essig-, citronen- und schwefelsauren Nickelsalze des Nickelchlorürs etc., resp. zur Auflösung des Nickeloxydes die gewöhnlichen, im Handel vorkommenden und billigen Säuren verwenden, da der schädliche Einfluss der in diesen Salzen oder Säuren stets vorhandenen Unreinigkeiten durch die Benzoësäure ganz beseitigt wird; auf diese Weise erhält man ein gutes Vernickelungsbad zu bedeutend billigerem Preise. Es ist klar, dass sich diese Lösungen ebensowohl eignen für die Zwecke der Elektrotypie, bei welcher sich das Metall auf die durch einen schwachen Ueberzug von Graphit, Broncestaub oder dergl. leitend gemachten Flächen absetzt. Der Niederschlag kann auch in ganz derselben Weise von der Fläche oder dem Metall abgelöst werden, sobald er die gewünschte Stärke erreicht hat. Enthalten die zu benutzenden Lösungen ammoniakalische oder alkalische Salze, so verhindert man zweckmässig durch Zusatz von Natronpyrophosphat oder -disulfit eine unvollkommene Zersetzung der Flüssigkeit. Schliesslich kann

man noch die Benzoësäure ganz oder theilweise durch Salicyl-, Gallus- oder Pyrogallussäure ersetzen. (Metallarbeiter; Ind.-Bl. **18.** 283—284. 10. Sept.)

J. M. Eder, Ueber *den Silberverbrauch bei verschiedenen photographischen Processen.* Der Streit über die praktische Bedeutung des Bromsilbergelatine-Verfahrens gegenüber dem alten nassen Collodionverfahren ist trotz der anerkannt überlegenen Lichtempfindlichkeit des esteren noch immer nicht ausgetragen. Manche Portraitphotographen versichern, dass sie noch immer nicht mit Gelantineplatten jene Reinheit und Brillanz erzielen, welche sie beim nassen Verfahren immer mit Sicherheit erreichen, und dass sie bei dem heiteren Himmel des südlichen Deutschlands und Oesterreichs eine Abkürzung der Exposition durchaus nicht so nothwendig hätten wie die Engländer, bei welchen sich die Gelatineplatten allseitig im Atelier viel mehr einbürgern als bei uns. Zu dieser Streitfrage gesellte sich neuerdings die Frage der Kosten bei beiden Processen. In der Photographic. News, 1881. 369 und 383 wurden die Kostenberechnungen betreffs des nassen Collodion- und trockenen Bromsilbergelatine-Verfahrens gegenübergestellt und als Resultat die Kosten von 1535 Viertelplatten für käufliche Gelatine-Emulsion auf 10 Pfd. St. 19 Sh. bis 11 Pfd. St. 1 Sh., für ebenso viele nasse Collodionplatten auf 8 Pfd. St. 8 Sh. angegeben, so dass sich eine bedeutende Kostendifferenz zu Gunsten des Collodions ergiebt. Stellt man aber die Emulsion selbst her, so erweist sich die Differenz sehr gering, ja es stellen sich sogar die Gelatineplatten mitunter wohlfeiler, weil es vorkommen kann, dass beträchtliche Mengen starker Silberbäder beim Collodionverfahren nach öfterem Gebrauch schlecht arbeiten und dann eine untergeordnete Verwendung finden oder in die Rückstände kommen. Durch eine Reihe von mir vorgenommener Untersuchungen über den Silberverbrauch im Gelatine- und Collodionverfahren wird Licht in die erwähnte, sowie einige andere Fragen gebracht. Die Bromsilbergelatineplatten wurden theils selbst hergestellt, theils wurden im Handel befindliche Platten untersucht. Dieselben wurden in Gruppen getheilt, nämlich in solche, welche so dünne Schichten besitzen, dass eben noch ein gutes Bild darauf erzielt werden kann (Minimum), in Schichten von reichlicher mittlerer Dicke und in solche von überflüssig starker Dicke (Maximum). Besitzt die Schicht das Minimum an Dicke, so ist sie schon schwach durchscheinend; trotzdem arbeitet sie noch gut. Um Mittelzahlen zu erhalten, wurden 10 Platten einer jeden Gruppe untersucht und aus den erhaltenen Zahlen das Mittel genommen. Diese Befunde wurden auf 100 qcm Plattenfläche bezogen. Tabelle I vergleicht den Silbergehalt der sensiblen Schicht und des fer-

Tabelle I.

		Bromsilbergelatine	Vogel's Emulsion	Gewaschene Collodionbadplatten
		g	g	g
Gesammtgewicht der lufttrockenen sensiblen Schicht auf 100 qc Plattenoberfläche	Minimum	0,150	—	0,022
	Mittel	0,20 bis 0,30	0,104 bis 0,136	0,040 bis 0,058
	Maximum	0,392	—	0,073
Gehalt der sensiblen Schicht an metallischem Silber auf 100 qcm	Minimum	0,052	—	—
	Mittel	0,07 bis 0,10	0,06 bis 0,09	0,013 bis 0,020
	Maximum	0,134	—	—
Gehalt des entwickelten und fixirten Negatives an Silber auf 100 qcm	Sehr schwaches Bild † (mit Oxalat)	0,004 bis 0,007	—	0,0032 †† (mit Pyro)
	Normales Bild desgl.	0,012 bis 0,02	—	—
	Sehr dichtes Bild desgl.	0,022 bis 0,028	—	—
	Normales Bild (mit Pyrogallus)	0,008 bis 0,020	0,008	—

† Das sehr schwache Bild wurde durch zu kurze Belichtung oder zu kurze Entwickelung erhalten. Die Platten, selbst die mit dem Minimum an sensibler Schicht, hätten bei richtiger Behandlung normale Negative gegeben.

†† Das mit alkalischem Pyro-Entwickler hergestellte Negativ bleibt auch bei langer Entwickelung immer sehr dünn, weil die Schicht zu dünn ist. Die zur Erhaltung eines guten Negatives erforderliche nachträgliche Silberverstärkung wurde unterlassen, weil das hinzukommende Verstärkungssilber die Richtigkeit vorliegender Untersuchung gestört hätte.

tigen fixirten negativen Bildes* beim Trockenverfahren mit Bromsilbergelatine, VOGEL'-scher Emulsion** und gewaschenen Collodionbadplatten***, welche letztere das früher gebräuchliche Trockenverfahren vorstellen.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass wohl die Collodionbadplatten am wenigsten Silber enthalten, dass aber auch nur ganz dünne Bilder erhalten werden, welche erst hinterher verstärkt werden müssen; dies kann nach den Resultaten der Analyse nicht überraschen, weil in der ganzen Schicht nur so viel Silber vorhanden ist, als an den Bildstellen allein vorfindlich sein muss, um ein kräftiges Bild zu geben; die Collodionbadplatten sind also zu arm an Silber. Ein sehr kräftiges Negativ enthält 4 bis 5 mal mehr Silber als ein sehr sehr schwaches und kaum das doppelte eines normalen Bildes; aber auch die dünnste in der Praxis vorkommende Emulsionsschicht enthält genug Silber, um ein kräftiges Negativ zu geben. In der That genügt eine schwach durchscheinende Emulsionsschicht jeder Anforderung eines Portraitphotographen, aber nicht mehr zur Reproduction von Zeichnungen o. dgl.

Die Analyse der fixirten Bilder zeigt, wie wenige Milligramm (10 bis 20) nothwendig sind, um ein 100 qcm umfassendes Bild zu geben (annähernd eine Visitkarte). Es tritt aber auch zu Tage, dass bei der alkalischen Pyrogallusentwickelung das negative Bild weniger reducirtes Silber zu enthalten braucht, als bei der Entwickelung mit Eisenoxalat, was den Grund darin hat, dass die erstere bräunliches, photographisch besser deckendes Silber reducirt, letzteres bläulich schwarzes. Dies ist den Praktikern wohl bekannt und sie halten mit Pyrogallus die Negative dünner als mit Eisen; nach meiner Analyse enthalten die Negative im ersteren Falle $^2/_3$ bis $^1/_2$ mal so viel Silber am im letzteren.

Ferner geht aus Tabelle I. hervor, dass man mit sehr mässigen Mengen Bromsilber eine Platte hinlänglich dicht überziehen kann. Ich theile hier die empirisch (unabhängig von den in der Tabelle niedergelegten Versuchen) ermittelten Mengen mit, welche nothwendig sind, um eine Platte hinlänglich mit Emulsion zu überziehen. Von meiner ziemlich silberreichen Emulsion (ungefähr 4,5 g Silbernitrat auf 100 ccm Emulsion) sind für 1 qcm Plattenfläche im Mittel 0,04 ccm flüssige Emulsion nothwendig. Von an Silber ärmerer Emulsion muss mehr aufgetragen werden; z. B. giesst FORREST von einer derartigen Emulsion (kaum 3 g Silbernitrat auf 100 ccm) 0,06 ccm auf 1 qcm auf. Nach meinen Analysen kann man noch weiter heruntergehen, muss aber dann (der leichteren Manipulation halber) mehr Wasser und Gelatine zusetzen.

Das Verhältniss zwischen Bromsilber und Gelatine ist variabel, wie auch meine Tabelle zeigt; in der Regel findet man auf 1 Thl. Bromsilber 1 bis 2 Thle. Gelatine, ja selbst 3 Thle. und darüber.

Die nachstehende Tabelle II. zeigt die Zusammensetzung einer nassen Collodionbadplatte sammt dem anhängenden Silberbade;

Tabelle II.

Gewicht des gewaschenen trockenen, Jodbromsilber haltigen Collodionhäutchens auf 100 qcm		0,040 bis 0,058 g
Vorhandenes metallisches Silber auf 100 qcm	a. In Form von Jodbromsilber	0,012 bis 0,020
	b. In Form von Silbernitrat als anhaftendes Silberbad (1 : 10)	0,03 bis 0,05
	c. Gesammtmenge des Silbers	0,042 bis 0,07
Gehalt des entwickelten, fixirten, normalen Bildes an Silber auf 100 qcm		0,0093 b. 0,014.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass die nassen Collodionplatten die Hauptmenge des Silbers in Form von anhaftender Silbernitratlösung enthalten, und dass die Gesammtmenge an Silber nicht ganz so gross ist, wie bei Bromsilbergelatineplatten von mitteldicker Schicht, und jedenfalls merklich geringer, als bei sehr reichlich dick aufgegossenen Gelatineplatten. Im fertigen fixirten Negative ist der Silbergehalt ungefähr so gross, wie bei Emulsionsplatten (zwischen Eisenoxalat und Pyrogallusnegativen); der Silbergehalt des Bildes stammt beim nassen Verfahren (wie bekannt) gänzlich aus der anhaftenden Silber-

* Es wurden Portraits mit ziemlich dunklem Hintergrunde benutzt, um Mittelwerthe für die Praxis zu erhalten.

** Eine Emulsion von Jodsilber haltigem Bromsilber in Collodion und Gelatine, gelöst in einer Mischung von Alkohol und Eisessig.

*** Jodbromcollodion mit $1^1/_2$ p. c. Salzen und $1^1/_2$ p. c. Pyroxylin; Silberbad 1 : 10. Die dicken Schichten (Maximum) wurden mittels Collodion mit je 2 p. c. Salzen und Pyroxylin erhalten.

lösung. Untersucht man nun, wie viel von dem auf der Platte befindlichen Silber zur Bilderzeugung verwendet wird und wie viel unnütz in den Fixirer u. dergl. geht, so ergiebt sich nachstehende Uebersicht:

Tabelle III. Von der zur Zurichtung der Platte oder des Papieres verwendeten Gesammtmenge Silber werden verbraucht:

	Im Bromsilber-gelatine-Verfahren	Im nassen Collodionverfahren	Im positiven Copirprocesse (Albuminpapier) †
Zur Bildererzeugung	16 bis 21 p. c.	20 bis 21 p. c.	3 p. c.
Es gehen in den Entwickler und in das Waschwasser	—	50	—
Es gehen in den Fixirer	74 bis 79	27 bis 30	30 bis 35
" " in die Abtropfpapiere	—	0,8 bis 2	1
" " in das Waschwasser	—	Nicht für sich bestimmt	50 bis 55
Verlust beim Abtropfen, durch Abschnitzel u. a.	—		6

† Nach Davanne und Girard: Recherches théoriques et practiques sur la formation des épreuves photographiques positives, Paris 1864. (Auch Photographisches Archiv 1865. 49.) — Nach Pohl (Ztschr. f. Photographie 1861. 139) enthalten Copien auf Albuminpapier 0,116 Gew.-Proc. Silber.

Diese Zahlen zeigen, dass in der That von den drei in der photographischen Praxis häufig benutzten Processen beim nassen Collodionverfahren im Mittel nicht nur am wenigsten Silber zur Zurichtung der Platten benöthigt wird, sondern dass auch das angewendete Silber am vollständigsten bei der photographischen Bildererzeugung zur Geltung kommt, dass aber bei rationell und sparsam vorbereiteten Bromsilbergelatineplatten der Silberverbrauch ungefähr derselbe ist, und somit in ökonomischer Beziehung das letztere Verfahren nicht hinter dem ersteren zurücksteht. Interessant ist es, um wie viel schlechter (5 bis 7 mal) das Silber im positiven Copirprocesse auf Albuminpapier ausgenutzt wird.

Ferner ist zu beachten, dass beim Bromsilbergelatineprocesse, sowie bei jedem anderen Emulsionsprocesse $^3/_4$ des Gesammtsilbers in die Fixirlösung gehen, d. i. das ganze nicht zur Bilderzeugung verwendete Silber. Beim nassen Collodionverfahren ist die Sachlage anders; hier geht die überwiegende Menge des abfallenden Silbers zugleich mit dem Entwickler in das Waschwasser und nur etwa $^1/_3$ bis $^1/_4$ in die Fixirlösung, ähnlich wie beim positiven Albuminprocess. Dies ist ausdrücklich hervorgehoben, weil nicht wenige alte Praktiker die Fixirbäder wegschütten, da ihnen die Gewinnung des Silbers daraus zu umständlich dünkt und nur die Entwickelungsflüssigkeit und Waschwässer nach dem Entwickeln mit Kochsalz fällen, wodurch leicht zu verarbeitendes Chlorsilber erhalten wird. Bringt diese Art der Gebahrung schon den Verlust der Hälfte des Abfallsilbers beim nassen Process mit sich, so würde das Verhältniss beim Emulsionsverfahren noch ungünstiger sein, und das ganze Abfallsilber verloren gehen. (Pol. J. **242.** 143—146. Ende Oct. Wien; als Separatabdruck vom Vf. eingesandt.)

Ueber die Vergleichung der Ergebnisse calorimetrischer Messungen,

von

Carl v. Than.

(Schluss.)

Bei den Versuchen von Andrews (Pogg. Ann. **75.** 31) ist $r = o$, da die Gase vor und nach der Verbrennung feucht waren, da ferner die Gase vor der Verbrennung die Anfangstemperatur des Calorimeters t_1 angenommen haben, ist $t = t_1$ zu setzen. Die Reduction auf den luftleeren Raum ist schon berücksichtigt. Da endlich die Zahl Andrews's sich auf einen Gewichtstheil Wasserstoff bezieht, so ist auch die Berücksichtigung der Stas'schen Atomgewichte überflüssig.

Man hat also eigentlich für diesen Fall die Reductionsformel $E_0^0 = E_{t_2}^{t_1} + \frac{1}{2} w (t_2 + t_1) - wct_1$. Bei vier Messungen von ANDREWS waren im Mittel $E_{t_2}^{t_1} = 33\,808$, $w = 8{,}98$, $t_1 = 18{,}50^0$, $t_2 = 20{,}575^0$. Also ist:

$$E_0^0 = 33\,888{,}40 \text{ Wärmeeinh. ANDREWS.}$$

FAVRE und SILBERMANN (Ann. Chim. Phys. [3.] **34.** 395) haben bei der Berechnung der Verbrennungswärme die ganze gebildete Wassermenge, welche bei jedem ihrer sechs Versuche im Mittel 3,245 g betrug, zu dem Wasserwerthe des Calorimeters = 2077 g hinzuaddirt. Bei der Reduction ihrer Zahl auf E_0^0 ist infolge dessen nur die Hälfte des gebildeten Wassers hinzuzusetzen. Ferner haben sie als Aequivalentgewicht des Wassers 9 statt der STASS'schen Zahl 8,98 angenommen. Berücksichtigt man diese beiden Umstände, so ergiebt sich, da die mittlere Temperaturerhöhung bei ihren Messungen 5,9723°C. betrug, statt der üblichen Zahl 34462 für $E_{t_2}^{t_1} = 34\,353{,}3$ Wärmeeinheiten. Bei ihren Versuchen war im Mittel $t = 9{,}014$, $t_1 = 6{,}028$, $t_2 = 12{,}000$, $r = 1{,}94$ *, $w = 8{,}98$. Es ergiebt sich aus diesen Angaben nach (8):

$$E_0^0 = 34\,426{,}23 \text{ Wärmeeinh. FAVRE und SILBERMANN.}$$

Nach dem Mittel aus sieben Beobachtungen (einem einfachen und zwei dreifachen Versuchen) THOMSEN'S (POGG. Ann. **148.** 368—75) ist die Verbrennungswärme des Wasserstoffes, mit Berücksichtigung der STASS'schen Aequivalentgewichte, also $E_{t_2}^{t_1} = 34\,103{,}5$. Bei seinen gesammten Beobachtungen waren im Mittel $t = 18{,}18^0$, $t_1 = 16{,}1507^0$, $t_2 = 20{,}3094$. Der Werth von $r = 7{,}56$**. Hiernach folgt aus der Gleichung (8):

$$E_0^0 = 34\,217{,}51 \text{ Wärmeeinh. THOMSEN.}$$

SCHULLER und WARTHA haben im Mittel aus vier Versuchen gefunden, dass bei der Bildung von 8,98 g Wasser in ihrem Apparate vom Eiscalorimeter 526,971 g Quecksilber eingesogen werden (WIED. Ann. **2.** 378). Dividirt man diese Zahl mit dem oben gefundenen Werthe von $q = 0{,}015\,287\,25$, so erhält man:

$$E_0^0 = 34\,471{,}28 \text{ Wärmeeinheiten. SCHULLER und WARTHA.}$$

Ich selbst habe bei der Bildung von 8,98 g Wasser in verschlossenen Gefässen als Mittel aus fünf Versuchen 419,274 Eiscalorien erhalten (WIED. Ann. **13.** 98). Um diesen Werth in gewöhnlichen Wärmeeinheiten auszudrücken, braucht man nur die Zahl mit der oben gefundenen latenten Schmelzwärme des Wassers $l = 80{,}667$ zu multipliciren. Hierdurch erhält man:

$$E_0^0 = 33\,821{,}78 \text{ Wärmeeinheiten. THAN.}$$

In der folgenden Uebersicht sind die gewonnenen Zahlen nach den oben angenommenen Versuchsgruppen zusammengestellt:

i. Jahre		Anzahl der Beobachtungen	Verbrennungswärme	Differenz	Differenz in Proc.	Die Verbrennungskam. war
1848	ANDREWS	4	$E_v = 33888{,}40$ W.-E.	—	—	1. vollkommen geschl.
1881	THAN	5	$E_v = 33821{,}78$ „	+66,62	+0,19	
1873	THOMSEN	7	$E'_p = 34217{,}51$ „	—	—	2. vollkommen offen
1852	FAVRE und SILBERMANN	6	$E''_l = 34426{,}23$ „	—	—	3. unvollk. offen
1877	SCHULLER u. WARTHA	4	$E''_p = 34471{,}28$ „	—45,05	—0,14	

* Das Volum der Verbrennungskammer betrug etwa 90 ccm.

** Das Volum der Verbrennungskammer war 500 ccm. Die latente Wärme des bei 20,3° darin enthaltenen Dampfes beträgt bei 3 Versuchen 16,08 Wärmeeinheiten für 18,93 g Wasser, also für 8,98 g die obige Zahl.

Man sieht, dass die von verschiedenen Forschern nach derselben Versuchsgruppe ausgeführten Beobachtungen, wo solche vorliegen, recht gut übereinstimmen. Nachdem auf diese Art alle bisher detaillirt veröffentlichten Werthe der Verbrennungswärme des Wasserstoffes auf dieselben Anfangs- und Endzustände reducirt, und alle auf dieselbe Einheit bezogen dargestellt sind, können wir darauf die oben gefundenen Gleichungen (4)—(7) anwenden und die einzelnen Versuchsergebnisse mit einander vergleichen. In diesen Gleichungen ist $A = {}^1/_{424}$, $P = 10\,333\,000$ g, $V = 0{,}016\,737\,67$ cm *, der Werth von $APV = 407{,}90$ Grammcalorien von 15°C. Nimmt man bei dieser Vergleichung zum Ausgangspunkte meinen Werth E_v als den einfachsten, von jeder äusseren Arbeit freien an, und benutzt man zu diesem Zwecke die Gleichungen (4) und (5), so erhalten wir die folgenden Resultate:

Verbrennungswärme des Wasserstoffes bei constantem Volum = E_v		Differenz in Calor.	Differenz in Proc.
1. Das directe Ergebniss der Versuche von THAN	33821,78	—	—
2. Das directe Ergebniss der Versuche v. ANDREWS	33888,40	+66,62	+0,19
3. Berechnet nach Gl. (4) aus den Versuchen von THOMSEN	33809,61	—11,97	—0,04
4. Berechnet nach Gl. (5) aus den Versuchen von FAVRE und SILBERMANN	33746,40	—75,38	—0,22
5. Berechnet nach Gl. (5) aus den Versuchen von SCHULLER und WARTHA	33791,40	—30,38	—0,09**

Es ist nicht ohne Interesse, diese Versuche auch so zu vergleichen, dass man dieselben auf die von JUL. THOMSEN bei constantem Drucke bezieht, was mit Hülfe der Gleichungen (6) und (7) sehr leicht geschehen kann.

Verbrennungswärme des Wasserstoffes bei constantem Drucke	E_p	Differenz in Calor.	Differenz in Proc.
6. Das directe Ergebniss der Versuche v. THOMSEN	34217,51		
7. Berechnet nach Gl. (6) aus den Vers. v. THAN	34229,68	+12,17	+0,04
8. Berechnet nach Gl. (6) aus den Versuchen von ANDREWS	34296,50	+78,99	+0,23
9. Berechnet nach Gl. (7) aus den Versuchen von FAVRE und SILBERMANN	34154,30	—63,21	—0,19
10. Berechnet nach Gleichung (7) aus den Versuchen von SCHULLER und WARTHA . .	34199,30	—22,21	—0,07

Die Uebereinstimmung dieser verschiedenen Zahlen entspricht genau der bei den einzelnen Beobachtungen angewendeten Vorsichtsmaassregeln und der Zuverlässigkeit der befolgten calorimetrischen Methoden. Diese Uebereinstimmung lässt bei den Beobachtungen von THOMSEN, SCHULLER-WARTHA und mir nichts zu wünschen übrig. Die beiden letzteren Zahlen wurden bekanntlich mit dem Eiscalorimeter ausgeführt, also mittels eines Instrumentes, dessen Zuverlässigkeit nach den bisher gemachten Erfahrungen wohl jeden Zweifel ausschliesst. Die Zahl

* Der Unterschied des Volums von 8,98 g Knallgas und Wasser bei 0° und 0,76 m Druck.

** *Nach meiner früheren Berechnung war der Unterschied* —0,11 p. c. Diese unbedeutende *Abweichung* rührt theils von den weniger verlässlichen Werthen, die früher verwendet wurden, *theils von den* unvermeidlichen kleinen Rechnungsfehlern her.

Thomsen's verdient unter den mit dem Wassercalorimeter gemachten Versuchen nicht nur deshalb mehr Vertrauen, weil die Correctionen der Wärmeverluste nach besseren Methoden erfolgte, wie bei denen von Andrews und Favre-Silbermann, sondern deswegen, weil die Anzahl der Beobachtungen eine zahlreiche war (7), und weil bei seinen Versuchen sich grosse Wassermengen (etwa 19 g) gebildet hatten, welche mit mehr Sorgfalt gewogen wurden, als wie dies bei den früheren Versuchen der Fall war. Die Fehler in der Bestimmung der Menge des gebildeten Wassers beeinflussen aber bei kleineren Wassermengen die Resultate mehr, als die kleinen Differenzen in der befolgten Methode der Correctionen bei der Berechnung der Wärmeverluste des Wassercalorimeters.

Am entschiedensten beweisen aber diese Zahlen, dass die früher geschilderte Beziehung der drei Versuchsgruppen eine richtige ist. Man darf nach dem Mitgetheilten die factisch vorhandene Differenz von 254 Calorien oder 0,74 p. c. bei den Versuchen von Thomsen und Schuller-Wartha den Beobachtungsfehlern nicht zuschreiben, welche sich nach obiger Auffassung auf 22 Calorien, d. i. auf 0,07 p. c. des ganzen Werthes der Verbrennungswärme reducirt. Mit anderen Worten, man darf die in unvollkommen offenen Gefässen, d. h. unter den abnormen Bedingungen bestimmte Verbrennungswärme, also die Versuche von Favre-Silbermann und Schuller-Wartha, nicht als die Verbrennungswärme bei constantem Drucke ansehen. Bei diesen Versuchen war der äussere Druck offenbar bedeutend grösser, als der Druck des Dampfes in der Schicht der Dampfatmosphäre, wo die Condensation stattfand, worauf es eben ankommt. Diese irrthümliche Verwechselung der beiden Versuchsgruppen, zu denen sich auch noch häufig jene hinzu gesellte, als ob überhaupt kein principieller Unterschied zwischen den drei verschiedenen Versuchsgruppen vorhanden wäre, verursachte leider so lange Zeit den Widerspruch, welcher bei den Angaben der verschiedenen Forscher gerade bei diesem Fundamentalwerthe der Thermochemie unlösbar zu sein schien. Ich glaube, dass es mir durch die oben entwickelten Grundsätze gelungen ist, diese scheinbaren Widersprüche endgültig zu lösen.

Sehr bedauerlich sind die Consequenzen dieser Verwechselung unter anderem bei den Berechnungen der Bildungswärmen organischer Verbindungen, namentlich, wenn sie eine grössere Anzahl Wasserstoffatome im Molekül enthalten. Die Verbrennungswärme solcher Verbindungen ist bei constantem Drucke ausgeführt worden, sofern ihre Verbrennungswärme wegen der Bildung der nicht condensirbaren Kohlensäure überhaupt nicht unter Bedingungen bestimmt werden kann, welche jenen, die bei der Verbrennung des Wasserstoffes nach der dritten Versuchsgruppe realisirt waren, entsprechen.

Bei der Berechnung der Bildungswärme solcher Verbindungen wurde für je einen Gewichtstheil Wasserstoff eine um 272 Wärmeeinheiten $= {}^2/_3\, APV$ zu grosse Zahl verwendet, sofern man die Favre-Silbermann'sche Zahl benutzt hat. Dieser Fehler beträgt bei Verbindungen mit 12 Atomen Wasserstoff mehr als 3000 Wärmeeinheiten, welche in einzelnen Fällen einen sehr ansehnlichen Theil der gesammten Bildungswärme ausmachen kann. Alle diese Zahlen bedürfen also einer gründlichen Revision, damit die weiteren Fortschritte der Thermochemie durch solche Irrthümer nicht ernstlich gefährdet werden.

Von nun an darf man daher die Favre-Silbermann'schen, sowie die Schuller-Wartha'schen Zahlen zu solchen Berechnungen nicht verwenden. Die Resultate mahnen neuerdings daran, wie dies die Geschichte der Wissenschaft schon so oft gelehrt hat, dass zu einem wirklichen gesunden Fortschritte, namentlich bei einem so neuen Wissenszweige, wie die Thermochemie, der Wissenschaft durch eine be-

dächtige und gewissenhafte Prüfung der Fundamentalthatsachen mehr gedient wird, als durch eine zu hastige Anhäufung von zweifelhaften Angaben, welche der richtigen Erkenntniss oft unabsehbare Hindernisse in den Weg legen.

Als Ergebniss der vorhergehenden Untersuchungen stellt sich also heraus, dass bei 0° und bei dem Drucke von einer Atmosphäre die Verbrennungswärme des Wasserstoffes und die Bildungswärme des Wassers (von 17,96 Gewichtsthln.) folgende Werthe haben:

	Verbrennungswärme	Bildungswärme
bei constantem Volum E_v =	33821,78 Wärmeeinh.	67643,56 Wärmeeinh.
bei constantem Drucke E_p =	34217,51 Wärmeeinh.	68435,02 Wärmeeinh.

A. Schuller hat in der Sitzung der ungarischen Academie der Wissenschaften vom 20. Juni l. J. in einem Vortrage: „Ueber die Bildungswärme des Wassers" die Behauptung aufgestellt, dass der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme des Wasserstoffes nach den von ihm und Wartha ausgeführten Versuchen (Wied. Ann. **2**, 371) einerseits und nach meinen Beobachtungen andererseits nicht $APV + \frac{2}{3} APV$ sein könne, wie ich dieselbe früher experimentell gefunden habe (Wied. Ann. **13**, 101), sondern nur APV betragen müsse. Da aber meine Versuchsresultate dann mit denen der seinigen nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren, so mussten nach seiner Ansicht meine Resultate die fehlerhaften sein. Ohne irgend welche Thatsachen beizubringen, erklärt Schuller, dass meine noch wenig erprobte Methode mit Fehlern behaftet sei, welche die Abweichung unserer Resultate erkläre.

Schuller behauptet ferner, dass meine Berechnung der wahren chemischen Energie unrichtig sei, weil es nach ihm nicht einerlei wäre, ob sich der während der Verbrennung im geschlossenen Gefässe gebildete Wasserdampf bei 0° oder bei 96,4° condensirte. Da dies mit dem bekannten Satze, dass die Aenderung der inneren Energie durch den Anfangs- und Endzustand vollkommen bestimmt ist und in keiner Weise von den Zwischenzuständen abhängt, in offenbarem Widerspruche steht, bedarf diese Einwendung keiner weiteren Widerlegung.

Die sonst wichtige Frage nach der wahren chemischen Energie ist bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft noch so zu sagen eine offene, nicht einmal bestimmt definirte. So lange noch viele wichtige, hierher gehörige Thatsachen mit Sicherheit nicht festgestellt sind, ist eine Discussion derlei noch nicht spruchreifen Fragen für die Wissenschaft wenig erspriesslich und bewirkt oft mehr Verwirrung als Klärung.

Von höchster Bedeutung ist aber gegenwärtig für die Wissenschaft die Begründung sicherer Methoden und Thatsachen bezüglich der bei den chemischen Processen entstehenden Wärmemengen. Dies war der ausgesprochene, von der Academie unterstützte Zweck meiner Untersuchungen. Da Schuller gerade die richtige Lösung dieser Aufgabe durch seine oben erwähnte Behauptung angegriffen hat, lege ich blos auf die Widerlegung dieser Behauptung ein Gewicht, um so mehr, da dann die übrigen Einwendnngen als einfache Consequenzen nothwendiger Weise hinfällig werden.

Schuller geht bei der Begründung seiner obigen Behauptung von der nicht bewiesenen Annahme aus, dass bei seinen Versuchen der Druck im Inneren der Flammenatmosphäre in den Dampfschichten, wo sich die Condensation vollzieht, genau gleich dem äusseren Drucke war; ferner von der weiteren Annahme, dass unter seinen Versuchsbedingungen eine Contraction während der Verbrennung stattfinde. Nach dem, was ich im Vorhergehenden unter den Punkten 2. und 3. über diese Versuchsbedingungen auseinander gesetzt habe, sind aber die fraglichen An-

nahmen vollkommen unzulässig. Man muss im Gegentheile auf Grund meiner Versuche über die Verbrennungswärme des Wasserstoffes bei constantem Volum annehmen, dass eine Contraction bei den Versuchen von SCHULLER und WARTHA nicht stattfinden konnte, und dass eine bedeutende Druckdifferenz zwischen dem äusseren Drucke der einströmenden Gase und der Spannung des sich condensirenden Wasserdampfes vorhanden gewesen. Hieraus folgt, dass das Wärmeäquivalent der bei der Condensation des Wasserdampfes geleisteten eigentlichen äusseren Arbeit $^2/_3\, APV$ ist; während durch die Druckdifferenz eine Energie der fortschreitenden Bewegung erzeugt wird, deren Wärmeäquivalent APV beträgt, so dass, wenn diese Vorgänge wirklich stattgefunden haben, im ganzen der thatsächlich von mir experimentell gefundene Unterschied von $APV + {}^2/_3\, APV$ zwischen unseren Versuchen vorhanden sein muss. Der Irrthum, welchen SCHULLER durch seine obigen Annahmen begangen hat, ist genau auf denselben Grund zurückzuführen, welcher den Widerspruch zwischen den bekannten Versuchen von HIRN (Rech. sur l'équiv. méc. de la chal. 154. 167) und REGNAULT über die latente Wärme des Wasserdampfes verursacht hat. Dies ist von E. VERDET (Théor. méc. de la chal. **1.** 67 und 73. Paris 1868, deutsche Bearb. von RÜHLMANN **1.** 216) sehr klar beschrieben und erklärt. Hier sieht man ganz deutlich, warum die Versuche von HIRN mit den REGNAULT'schen Versuchen im Widerspruche sind. Es ist dies ein getreues Bild der fehlerhaften Bedingungen, welche bei den Versuchen von SCHULLER und und WARTHA realisirt waren. Zufolge dessen ist SCHULLER nicht berechtigt, seine Versuchsbedingungen mit denen der REGNAULT'schen Versuche über die latente Wärme des Wasserdampfes, auf welche er sich mit besonderer Vorliebe bezieht, zu identificiren.

Bei den Versuchen von REGNAULT war bekanntlich die grösste Sorgfalt darauf verwendet, und auch alle Bürgschaften waren dafür vorhanden, dass der Druck in allen Theilen seines ausgedehnten Apparates überall vollkommen gleich sei, dass daher die Condensation des Dampfes in der mit der äusseren Atmosphäre direct communicirenden und sehr geräumigen Condensationskammer (etwa 6 l) nur unter solchen Umständen stattfinden könne, unter welchen die Möglichkeit der Erlangung einer bedeutenden Geschwindigkeit des einströmenden Dampfes zufolge von Druckdifferenzen vollkommen ausgeschlossen war.

Diese Bedingungen waren bei den Versuchen von SCHULLER und WARTHA hauptsächlich dadurch, dass die Verbrennungskammer sehr klein und auf 0° gekühlt gewesen, während der Hahn N abgeschlossen war, gerade so, wie bei den HIRN'schen Versuchen, nicht erfüllt. Es kommt offenbar in dieser Beziehung auf dasselbe heraus, ob Wasserdampf oder verbrennendes Knallgas in die geschlossene Condensationskammer unter bedeutender Druckdifferenz eingeführt wird. VERDET spricht sich in dieser Beziehung folgendermassen aus: „Toute mesure calorimétrique dans laquelle il s'est produit une variation d'énergie sensible un peu considérable sans qu'on en ait tenu compte est une expérience défectueuse.“ An einer anderen Stelle sagt er: „C'est seulement dans le cas des vapeurs que des erreurs ont put et peuvent encore être commises. Tout expérience sur les chaleurs latentes de vaporisation, où l'on n'applique pas à la vapeur qui se condense un travail extérieur précisément égal au travail qu' elle a développé en se formant, est vicieuse et un point essentiel et ne peut donner de résultat certain etc.“ Dies ist der wahre Grund, weshalb nach der Auffassung von SCHULLER unsere Versuche nicht übereinstimmen können, gerade so, wie die Versuche von HIRN und REGNAULT. VERDET (l. c. 67) und ZEUNER (Lehrb. der mechan. Wärmetheorie **2.** 265) sprechen ihr Bedauern darüber aus, dass man in ähnlichen Fällen die aus der vernichteten lebendigen Kraft hervorgebrachten Wärmemengen, welche eben die Versuche

:ht berechnen könne. Ist meine Interpretation richtig, so ver- icherheit und die Versuche von SCHULLER und WARTHA sind senschaft zu verwerthen (VERDET, l. c. Note J zu der Einleitung). neit zu erlangen, unterwarf ich zur endgültigen Erledigung der ob- ıge dieselbe einer neuen experimentellen Prüfung. Zu diesem Be- nach der Bestimmung des Quecksilberwerthes der gewöhnlichen ...eem ne Vergleichung der Angaben verschiedener Forscher bezüglich der ennun irme des Wasserstoffes an, welche ich im Vorhergehenden beschrieb. ıus Gründen, die ich dort namhaft gemacht habe, ist daran nicht zu zweifeln, dass e Versuchsbedingungen THOMSEN's genau jenen Bedingungen entsprechen, die GNAULT bei der Messung der latenten Wärme des Wasserdampfes beobachtet t. Gerade diese Bedingungen sind aber bei den Versuchen von SCHULLER und ARTHA, sowie bei denen von FAVRE-SILBERMANN, wie ich oben nachgewiesen he nicht erfüllt gewesen. Ist dieses richtig, so muss der Unterschied zwischen n Versuchsresultaten und jenen THOMSEN's gerade APV sein, wie dies HULLER für seine Beobachtungen in Anspruch nimmt. Andererseits muss der Unterschied zwischen der THOMSEN'schen Zahl und dem Ergebnisse der Versuche von SCHULLER und WARTHA genau $^2/_3\,APV$ betragen. Dies ist wirklich der Fall, denn die auf diese Art berechneten Verbrennungswärmen bei constantem Drucke zeigen im ersteren Falle nur 0,04 p. c., im zweiten 0,07 p. c. Differenz, also Differenzen, die bei Vergleichung experimentell bestimmter Werthe überhaupt nichts zu wünschen übrig lassen.

Da nach dem Obigen die Einwendungen und Behauptungen SCHULLER's nur daraus entspringen konnten, dass er das Wesen seiner eigenen Versuche nicht richtig aufgefasst hat, so betrachte ich diese Einwendungen auf Grund der in dieser Abhandlung beigebrachten Thatsachen als widerlegt. Aus denselben Thatsachen geht für die Richtigkeit der von mir befolgten Methode und der dadurch erhaltenen Verbrennungswärme des Wasserstoffes von neuem eine jeden Zweifel ausschliessende Bestätigung hervor.

Payerbach, Juli 1881.

(Nach einem vom Vf. eingesandten, mit Ergänzungen versehenem Sep.-Abdruck aus WIEDEMANN's Annalen **14.** 393—426.)

Redaction: Prof. Dr. **Rud. Arendt.**

Verlag von **Leopold Voss** in Leipzig. — Druck von **Metzger & Wittig** in

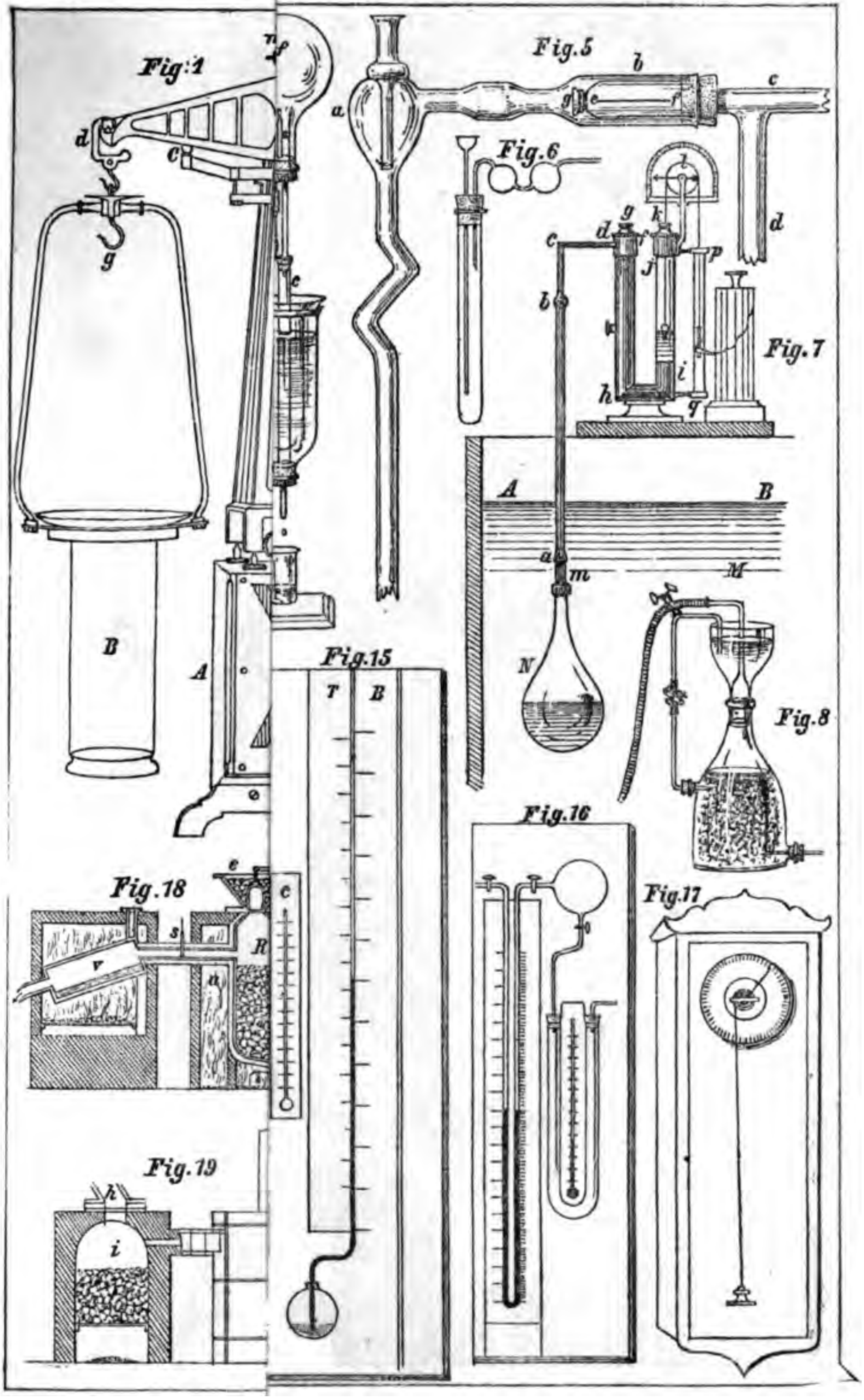
Die geehrten Abonnenten werden **höflichst um rechtzeitig** Abonnements für 1882 ersucht.

REGISTER.

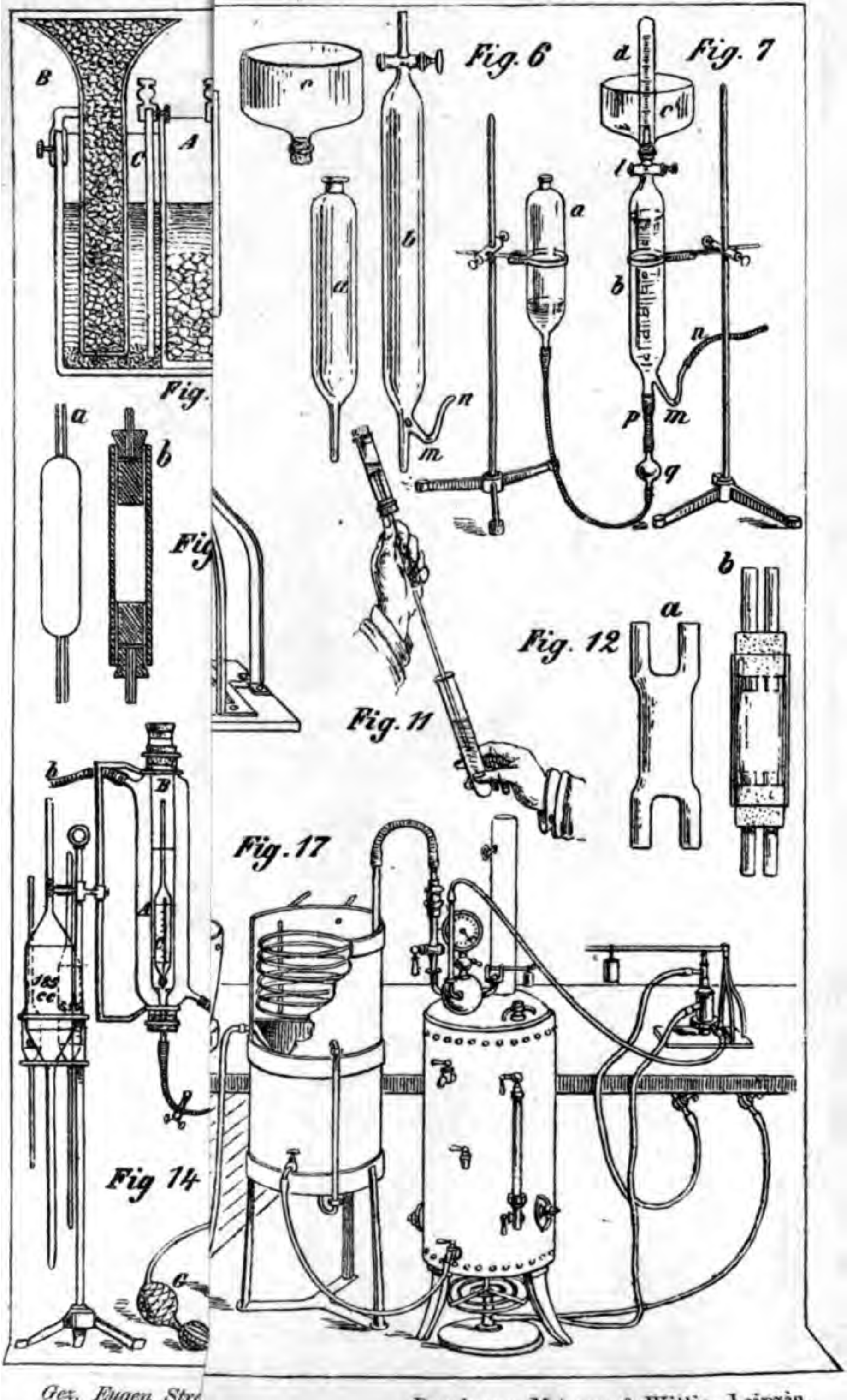
Dritte Folge. Zwölfter Jahrgang. 1881.

I. Autoren-Register.

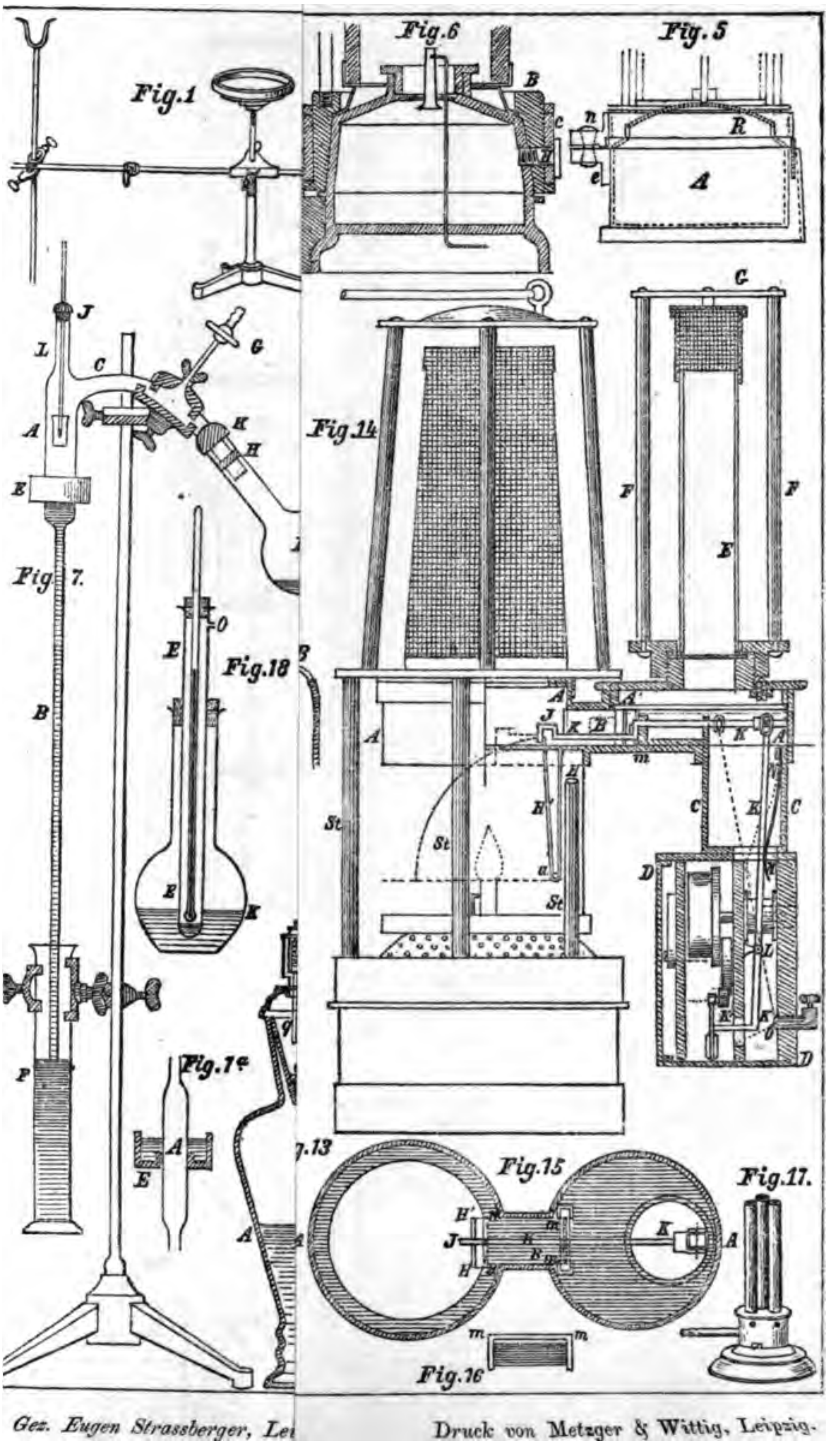
II. Sach-Registe



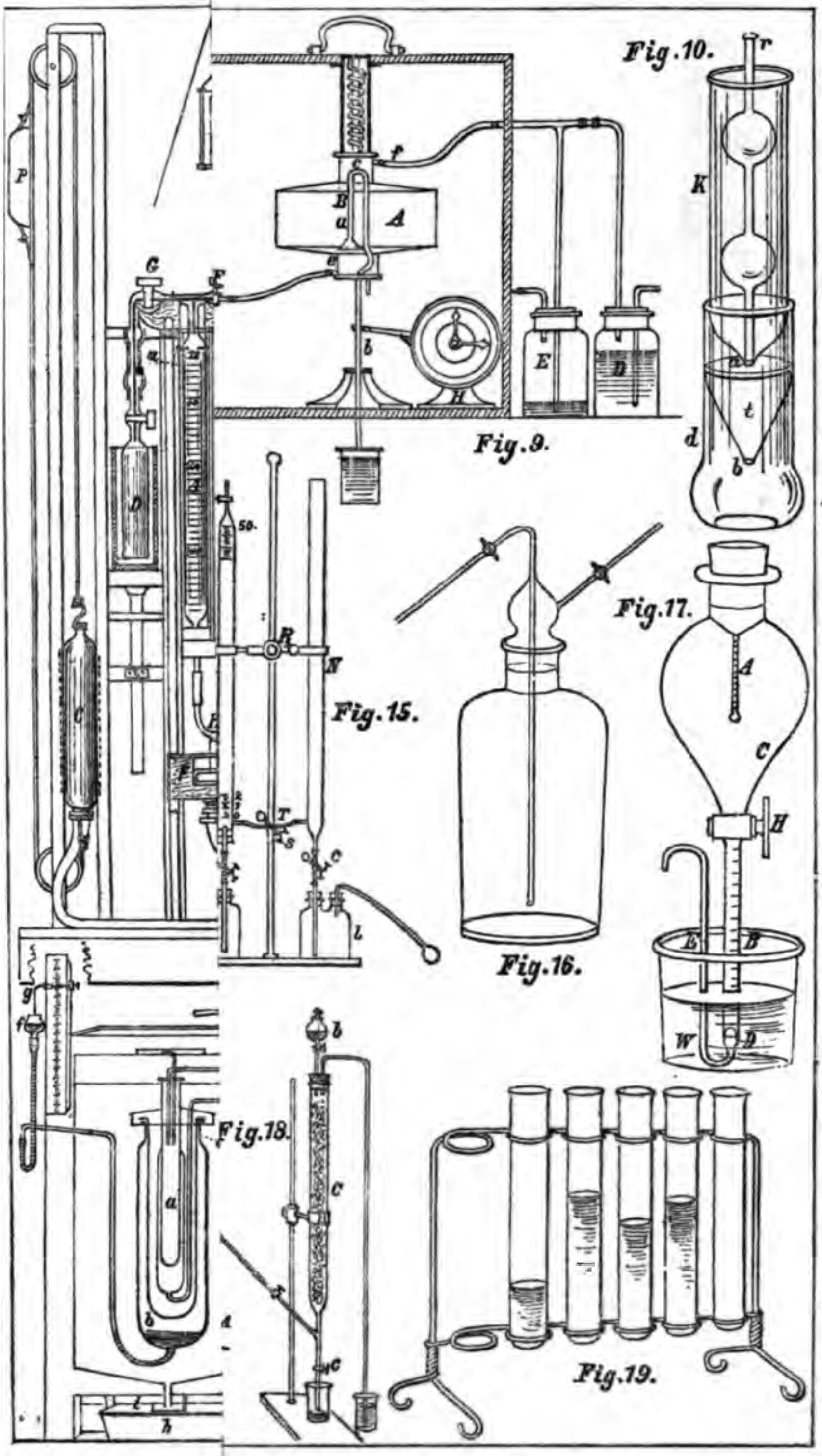
Gez. Eugen Strassber Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.



Gez. Eugen Str
Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.

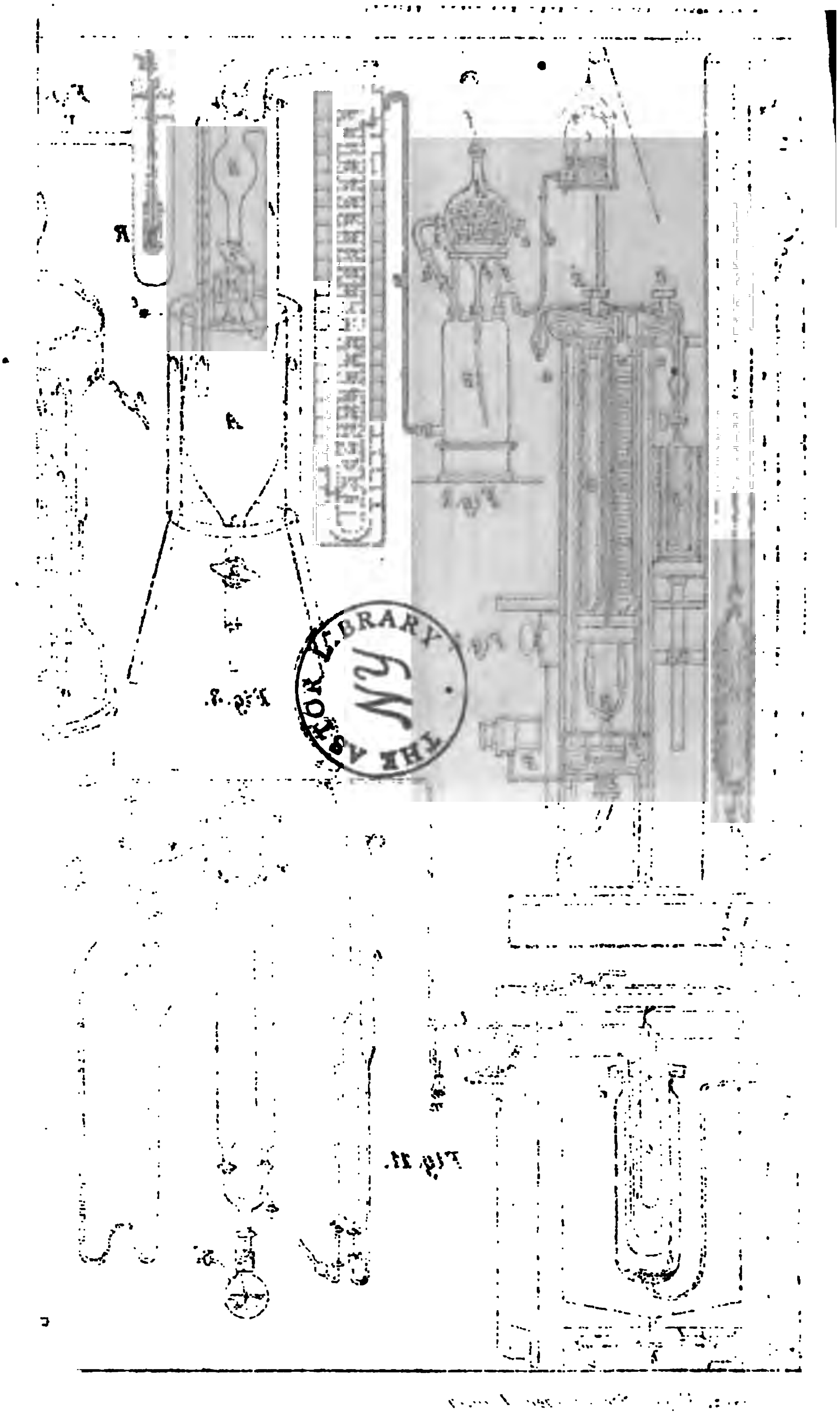


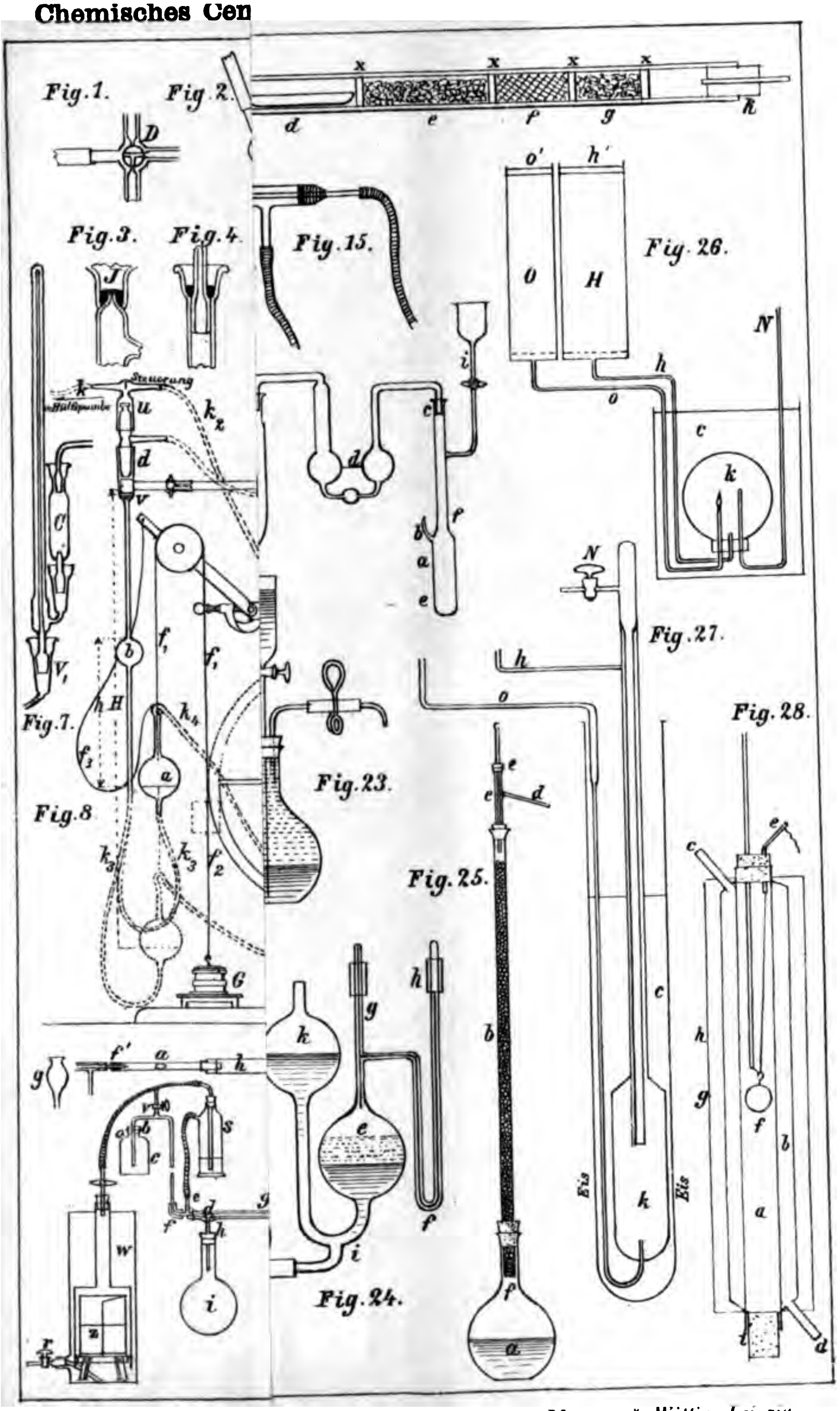
Gez. Eugen Strassberger, Lei Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.



Gez. Eugen Str

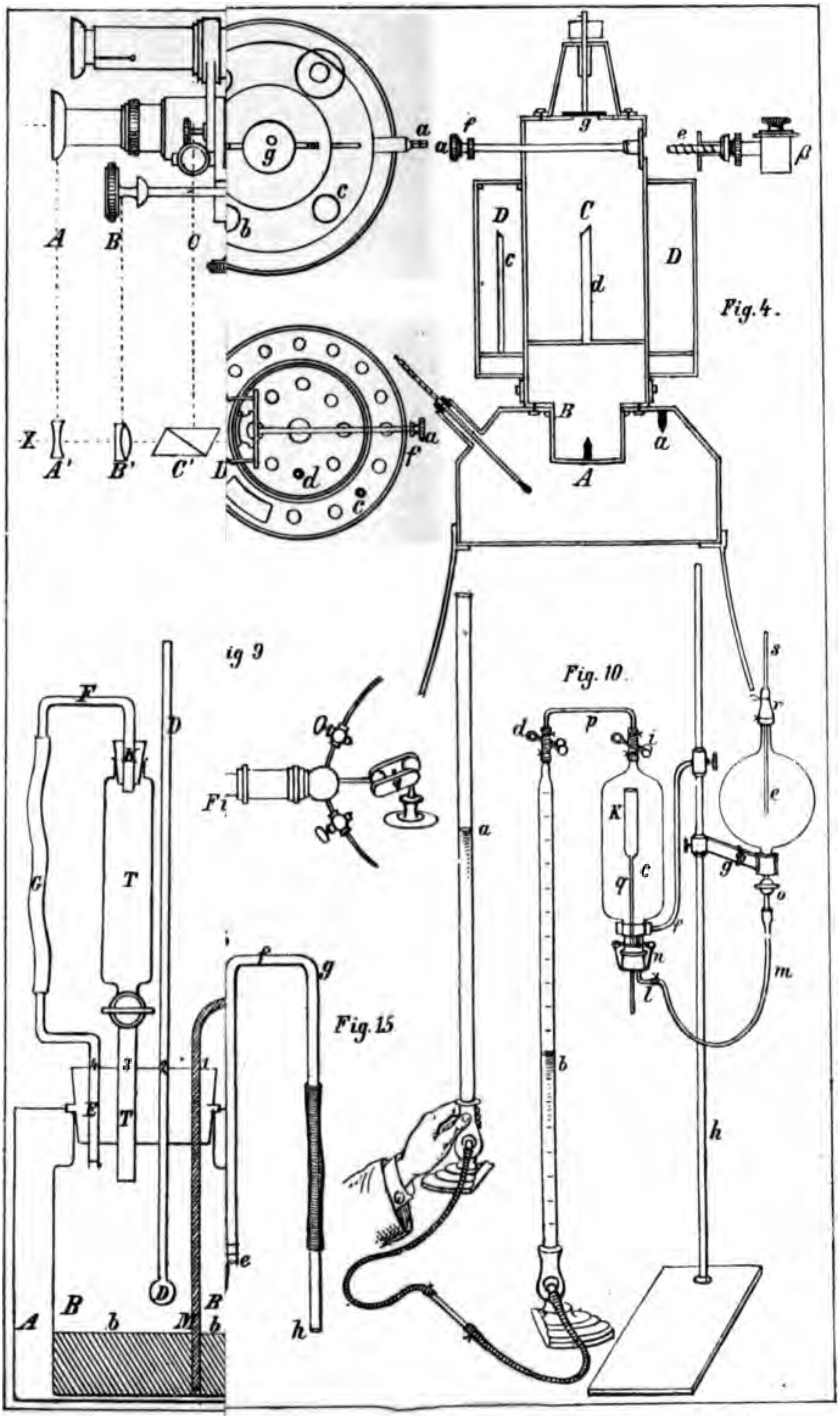
Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.


Fig. 8.
Fig. 11.



Gez. Eugen Strassberge

Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.



Gez. Eugen Strassb   Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.

